

Preparação e caracterização de membranas biodegradáveis

Por:

Telma Alexandra Figueiredo Rodrigues Rodrigues

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Professor Doutor Vitor Alves

Co-orientador: Professora Doutora Isabel Coelho

Lisboa

2008



Departamento de Química

Preparação e caracterização de membranas biodegradáveis

Por:

Telma Alexandra Figueiredo Rodrigues

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Doutor Vitor Alves

Co-orientador: Professora Doutora Isabel Coelho

Lisboa

2008

Agradecimentos

Gostaria de agradecer especialmente ao meu orientador, Doutor Vitor Alves por todo o apoio e entusiasmo que me deu durante a realização deste trabalho.

Agradeço à minha co-orientadora Professora Doutora Isabel Coelho por todo o interesse e apoio demonstrado por este projecto durante os últimos seis meses.

Agradeço também à Professora Doutora Ana Ramos pela simpatia e disponibilidade sempre demonstrada.

Agradeço à D. Joaquina Lopes, D. Palminha e à D. Maria José pela atenção sempre dispensada.

Sem o apoio da minha família teria sido impossível concretizar este projecto, por isso quero agradecer à minha Mãe e restante família que me ajudaram nesta fase importante da minha vida.

Não me esqueço dos meus colegas e amigos, em especial o João, que muito me apoiaram ao longo destes anos.

Por fim, gostaria de agradecer ao meu namorado Bruno por todo o apoio, carinho e paciência nestes últimos tempos.

Sem o apoio e carinho de todos este trabalho não poderia ser concretizado.

MUITO OBRIGADA a todos.

Lista de abreviaturas

Abreviatura	Nome completo
Å	Angstrom
a_w	Actividade de água
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
C&I	Chirife e Iglesias
CO ₂	Dióxido de carbono
D	Coeficiente de difusão
GAB	Guggenheim-Anderson-de Boer
H ₂ O	Água
HR	Humidade relativa
K-Acetato	Acetato de potássio
KNO ₃	Nitrato de potássio
KCl	Cloreto de potássio
LiCl	Cloreto de lítio
MAP	Embalagens de atmosfera modificada
MMT	Montmorilonite
MMT/ORG	Montmorilonite organicamente modificada
MMT/INORG	Montmorilonite inorgânica
MgCl ₂ .6H ₂ O	Cloreto de magnésio hexahidratado
Nm	Nanómetro
NaNO ₂	Nitrato de sódio
O ₂	Oxigénio
PLA	Poli-ácido-láctico
S	Coeficiente de solubilidade
2D	Bi-dimensional
3D	Tri-dimensional
TEM	Microscopia electrónica de transmissão
SEM	Microscopia electrónica de varrimento
XRD	Difracção de raios X

Abstract

In this work, different formulations of pectin, k-carrageenan and MMT (organically modified and inorganic) were used to prepare biodegradable films, and their hygroscopic properties and water vapor permeability, as well as their CO₂ permeability, were determined. The films showed increased water vapor permeability as well as increased hydrophilic properties, with the increase of carrageenan content.

A significant reduction of the water vapour and carbon dioxide permeabilities was achieved with the inclusion of nanoclays in the polymeric matrix. Comparing to the films without nanofillers, the water vapour permeability decreased 58% with 10% (w/w) of inorganic nanoclay, and about 69% with 3% (w/w) of organically modified nanoclay. Regarding the carbon dioxide permeability, it decreased about 55% with 5% (w/w) of organically modified nanoclay, and about 60% with 10% (w/w) of inorganic nanoclay.

The sorption and diffusion coefficients were evaluated for water vapor. The permeability decrease was mainly due to the reduction of the diffusion coefficient.

The permeability was modeled using models based on the definition of tortuosity and based on the molecular movement, and the aspect ratio (α) of the nanoclays was estimated. The values obtained are below that referred by the manufacturer for a complete exfoliation (200-1000), but are similar to that referred in the literature for identical nanocomposites (18-164).

The permeability of both vapors modeling showed not only that the pathway of a diffusion gas molecule in an exfoliated structure is akin to a self-avoiding random walk, but also that the tested films with nanoclays presented a significant degree of exfoliation.

Keywords: *pectin, carrageenan, MMT nanoclays, edible films, permeability, moisture sorption isotherm, gas barrier properties, modeling.*

Resumo

Neste trabalho, prepararam-se diferentes amostras de compósitos biodegradáveis de pectina, k-carrageno e MMT (organicamente modificada e inorgânica) através do método da solução, e determinou-se a sua higroscopicidade e permeabilidade ao vapor de água, assim como a sua permeabilidade ao CO₂. A permeabilidade ao vapor de água dos filmes de pectina-carrageno aumentou com o aumento do teor de carrageno, assim como a sua higroscopicidade.

Os filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG/5% mostraram uma diminuição significativa da permeabilidade ao vapor de água e ao CO₂ à medida que se aumentou o teor de MMT. Comparando os resultados com os filmes sem nanoargilas, a permeabilidade ao vapor de água diminuiu 58% com 10% (p/p) de nanoargilas inorgânicas, e cerca de 60% com 3% (p/p) com nanoargilas organicamente modificadas. Já a permeabilidade ao CO₂, diminuiu 55% com 5% (p/p) de nanoargilas orgânicas, e 60% com 10% (p/p) de nanoargilas orgânicas.

Avaliaram-se os seus coeficientes de adsorção e difusão para ambos os gases. A diminuição da permeabilidade foi essencialmente devida à diminuição do coeficiente de difusão.

A permeabilidade foi modelada usando modelos baseados na definição de tortuosidade e no movimento molecular, através dos quais se estimou a razão geométrica (σ). Os valores obtidos são inferiores aos referidos pelos fabricantes no caso da exfoliação (200-1000), mas similares aos mencionados na literatura para nanocompósitos idênticos (18-164).

A modelação da permeabilidade de ambos os gases demonstrou não só que o movimento de moléculas de gás numa estrutura exfoliada é aleatório, mas também que os filmes com nanoargilas testados aparentam encontrar-se exfoliados.

Palavras-chave: pectina, carrageno, nanoargilas de montmorilonite, filmes comestíveis, permeabilidade, isotérmicas de sorção, propriedades de barreira a gases, modelação.

Índice Geral

1. Introdução	15
1.1. Filmes para embalagens	16
1.1.1. Materiais para embalagens de alimentos	16
1.2. Filmes biodegradáveis	20
1.2.1. Origem e definição de biopolímeros	20
1.2.2. Polissacáridos: pectina e k-carrageno	22
1.3. Embalagens para alimentos.....	24
1.4. Propriedades dos materiais das embalagens dos alimentos.....	26
1.4.1. Transporte do vapor de água	26
1.4.2. Propriedades de barreira a gases	27
1.4.3. Propriedades térmicas e mecânicas	27
1.4.4. Degradação.....	27
1.5. Nanotecnologia	28
1.5.1. Definição.....	28
1.5.2. Nanocompósitos.....	28
1.5.2.1. Argilas e nanoargilas	29
2. Materiais e métodos.....	33
2.1. Preparação das amostras	33
2.1.1. Filmes sem nanoargilas.....	33
2.1.2. Filmes com nanoargilas	33
2.2. Isotérmicas de adsorção do vapor de água	34
2.3. Permeabilidade ao vapor de água	35
2.4. Permeabilidade ao CO ₂	38
3. Resultados e discussão	40
3.1. Características dos filmes sem nanoargilas	40
3.2. Isotérmicas de adsorção do vapor de água dos filmes sem nanoargilas.....	41
3.3. Permeabilidade ao vapor de água dos filmes sem nanoargilas.....	46
3.4. Características dos filmes com nanoargilas.....	47
3.5. Isotérmicas de adsorção da água dos filmes com nanoargilas.....	50
3.6. Permeabilidade ao vapor de água dos filmes com nanoargilas	53
3.7. Efeito da dispersão das nanoargilas	55
3.8. Permeabilidade ao CO ₂	60
3.9. Modelação da permeabilidade.....	61

3.9.1.	Modelos de tortuosidade	62
3.9.1.1.	Modelos de tortuosidade para a permeabilidade ao vapor de água.....	64
3.9.1.2.	Modelos de tortuosidade para a permeabilidade ao CO ₂	69
3.9.2.	Movimento browniano.....	73
3.9.2.1.	Modelos de movimento molecular – efeito na permeabilidade ao vapor de água.....	74
3.9.2.2.	Modelos de movimento molecular – efeito na permeabilidade ao CO ₂	76
3.9.3.	Fracção volumétrica crítica.....	78
4.	Conclusões.....	83
5.	Trabalho futuro	84
6.	Bibliografia.....	85
7.	Anexos	91
7.1.	Anexo II.....	91
7.2.	Anexo I.....	95
7.3.	Anexo III.....	97

Índice de Figuras

Figura 1.2-1 – Esquema ilustrativo da origem e produção de biopolímeros (Tabela adaptada de Claus J. Weber, 2000).....	21
Figura 1.5-1- Estrutura dos filossilicatos 2:1 mostrando duas camadas de silicato de alumínio com catiões sódio nas galerias	30
Figura 1.5-2 - Esquema ilustrativo dos dois tipos de interacção conhecidas do sistema de nanocompósitos polímero/silicatos e argilas.	31
Figura 1.5-3- Diferença ilustrada entre microcompósitos e nanocompósitos	31
Figura 2.3-1 - Montagem laboratorial utilizada para o estudo da permeabilidade ao vapor de água.....	36
Figura 2.4-1 -Montagem laboratorial utilizada para os estudo da permeabilidade ao CO ₂	39
Figura 3.2-1 - Filmes de carrageno preparados ajustados pelo modelo de GAB	44
Figura 3.2-2 - Filmes de carrageno preparados ajustados pelo modelo de Smith	44
Figura 3.5-1 - Filmes de nanocompósitos com MMT/INORG preparados ajustados pelo modelo de GAB51	
Figura 3.5-2 - Filmes de nanocompósitos com MMT/ORG preparados ajustados pelo modelo de GAB...52	
Figura 3.6-1 - Permeabilidade do vapor de água dos filmes de pectina-carrageno-MMT em função do teor de MMT para uma força motriz 60%-30%.....	54
Figura 3.6-2 - Permeabilidade do vapor de água dos filmes de pectina-carrageno-MMT em função do teor de MMT para uma força motriz 90%-60%.....	54
Figura 3.7-1 – Coeficiente de difusão em função do teor de MMT para actividades de água entre 30% e 60% (valores normalizados)	58
Figura 3.7-2 – Coeficiente de adsorção em função do teor de MMT para actividades de água entre 30% e 60% (valores normalizados)	58
Figura 3.7-3 – Coeficiente de difusão em função do teor de MMT para actividades de água entre 60% e 90% (valores normalizados)	59
Figura 3.7-4 – Coeficiente de adsorção em função do teor de MMT para actividades de água entre 60% e 90% (valores normalizados)	59
Figura 3.8-1 - Permeabilidade do CO ₂ em função do teor de nanoargilas inorgânicas e orgânicas para uma força motriz 90-60%.....	61
Figura 3.9-1 – Representação esquemática de um nanocompósito exfoliado segundo a idealidade do modelo de Nielsen.....	63
Figura 3.9-2 – Ajuste do modelo de Cussler e Lape à permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG (valores normalizados).....	67
Figura 3.9-3 - Ajuste do modelo de Gusev e Lusti à permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG (valores normalizados).....	67

Figura 3.9-4 - Ajuste do modelo de Nielsen à permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG (valores normalizados)	68
Figura 3.9-5 - Ajuste do modelo de Cussler e Lape à permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG (valores normalizados).....	68
Figura 3.9-6 - Ajuste do modelo de Cussler e Lape à permeabilidade ao CO ₂ obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG (valores normalizados)	71
Figura 3.9-7 - Ajuste do modelo Gusev e Lusti à permeabilidade ao CO ₂ obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG (valores normalizados).....	71
Figura 3.9-8 - Ajuste do modelo Cussler e Lape à permeabilidade ao CO ₂ obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG (valores normalizados)	72
Figura 3.9-9 - Ajuste do modelo Cussler2 à permeabilidade ao CO ₂ obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG (valores normalizados).....	72
Figura 3.9-10 – Ajuste da equação 22 aos valores da permeabilidade ao vapor de água dos filmes pectina-carrageno-MMT/INORG, usando diferentes valores de α	75
Figura 3.9-11 – Ajuste da equação 22 aos valores da permeabilidade ao vapor de água dos filmes pectina-carrageno-MMT/ORG, usando diferentes valores de α	75
Figura 3.9-12 – Ajuste da equação 22 aos valores da permeabilidade ao CO ₂ dos filmes pectina-carrageno-MMT/INORG, usando diferentes valores de α	77
Figura 3.9-13 – Ajuste da equação 22 aos valores da permeabilidade ao CO ₂ dos filmes pectina-carrageno-MMT/ORG, usando diferentes valores de α	77
Figura 3.9-14 – Ilustração da renormalização em que a uma célula de ordem i consiste numa célula com elementos de ordem $(i-1)$. Os elementos de ordem $(i-1)$ que se comportam como barreira encontram-se a cinzento. Existem 7 configurações topológicas diferentes, identificadas a vermelho como 2a, 2b, 3 e 4, com a sua multiplicidade entre parênteses. De um total de $2^4=16$ combinações, existem 9 casos nos quais a camadas de Nanoargilas actuam como barreira.	79
Figura 3.9-15 – Transformação da direcção granular, em que o ponto crítico p_c com o valores 0.38 é dado pela intersecção de duas curvas, $p'=R_2(p)$ e $p'=p$ (Figura de C.LUY.W.Mai, 2007).....	79
Figura 3.9-16 - ϕ_c vs L/W para $O=0$ ($\theta=54.71^\circ$ – partículas com orientação aleatória) e para $O=1$ ($\theta=0^\circ$ - partículas com orientação paralela à superfície). Os pontos referem-se aos filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG e pectina-carrageno-MMT/ORG estudados para a permeabilidade ao vapor de água e ao CO ₂	82
Figura 7.1-1 - Caudal de evaporação de água do ensaio da permeabilidade ao vapor de água à força motriz 90-60% dos filmes pectina-carrageno-MMT/INORG/5%	92
Figura 7.1-2 - $D_{\text{água-ar}}$ em função da temperatura	93
Figura 7.2-1 - Pressão vs tempo do ensaio da permeabilidade ao CO ₂ do filme pectina-carrageno-MMT/INORG/5%	95

Figura 7.2-2 - $\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{\Delta p_0}{\Delta p} \right)$ vs t do filme pectina-carrageno-MMT/INORG/5%	96
Figura 7.3-1 - Comparação da permeabilidade relativa do vapor de água modelada pelo modelo de Nielsen e a permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG (valores normalizados)	97
Figura 7.3-2 - Comparação da permeabilidade relativa do vapor de água modelada pelo modelo de Cussler1 e a permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG (valores normalizados)	98
Figura 7.3-3 - Comparação da permeabilidade relativa do vapor de água modelada pelo modelo de Cussler2 e a permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG (valores normalizados)	98
Figura 7.3-4 - Comparação da permeabilidade relativa do vapor de água modelada pelo modelo de Cussler 3 e a permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG (valores normalizados)	99
Figura 7.3-5 - Comparação da permeabilidade relativa do vapor de água modelada pelo modelo de Cussler1 e a permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG (valores normalizados)	99
Figura 7.3-6 - Comparação da permeabilidade relativa do vapor de água modelada pelo modelo de Cussler2 e a permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG (valores normalizados)	100
Figura 7.3-7 - Comparação da permeabilidade relativa do vapor de água modelada pelo modelo de Cussler3 e a permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG (valores normalizados)	100
Figura 7.3-8 - Comparação da permeabilidade relativa do vapor de água modelada pelo modelo de Gusev e Lusti e a permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG (valores normalizados).....	101
Figura 7.3-9 - Comparação da permeabilidade relativa do CO ₂ modelada pelo modelo de Nielsen e a permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG (valores normalizados)	101
Figura 7.3-10 - Comparação da permeabilidade relativa do CO ₂ modelada pelo modelo de Cussler1 e a permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG (valores normalizados)	102
Figura 7.3-11 - Comparação da permeabilidade relativa do CO ₂ modelada pelo modelo de Cussler2 e a permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG (valores normalizados)	102

Figura 7.3-12 - Comparação da permeabilidade relativa do CO ₂ modelada pelo modelo de Cussler3 e a permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG (valores normalizados)	103
Figura 7.3-13 - Comparação da permeabilidade relativa do CO ₂ modelada pelo modelo de Nielsen e a permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG (valores normalizados)	103
Figura 7.3-14 - Comparação da permeabilidade relativa do CO ₂ modelada pelo modelo de Cussler1 e a permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG (valores normalizados)	104
Figura 7.3-15 - Comparação da permeabilidade relativa do CO ₂ modelada pelo modelo de Cussler3 e a permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG (valores normalizados)	104
Figura 7.3-16 - Comparação da permeabilidade relativa do CO ₂ modelada pelo modelo de Gusev e Lusti e a permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG (valores normalizados)	105

Índice de Tabelas

Tabela 1.1-1 – Polímeros usados para produção de filmes de embalagens (Tabela adaptada de Tharanathan, 2003)	17
Tabela 1.1-2- Pré-requisitos para a criação de um bom filme para embalamento (Tabela adaptada de Kader, 1989)	18
Tabela 1.1-3 – Principais benefícios e aplicações de biopolímeros em embalagens (Tabela adaptada de Jong-Whan Rhim e Rerry K.W.Ng, 2007)	19
Tabela 2.4-1 – Quantidade de água adquirida pelos filmes após equilibradas a uma HR de 90%.....	39
Tabela 3.1-1 – Características dos filmes de pectina, carrageno e sua mistura	40
Tabela 3.2-1 – Parâmetros dos modelos utilizados para ajustar os valores experimentais das isotérmicas	43
Tabela 3.4-1 - Características dos filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG.....	48
Tabela 3.4-2 - Características dos filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG	49
Tabela 3.5-1 - Parâmetros dos modelos utilizados para ajustar os valores experimentais das isotérmicas para os filmes da mistura de pectina e carrageno	50
Tabela 3.5-2 – Parâmetros dos modelos utilizados para ajustar os valores experimentais das isotérmicas para os nanocompósitos com MMT/INORG	51
Tabela 3.5-3 – Parâmetros dos modelos utilizados para ajustar os valores experimentais das isotérmicas para os nanocompósitos com MMT/ORG	52
Tabela 3.7-1 – Coeficientes de adsorção e difusão dos filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG e pectina-carrageno-MMT/ORG várias actividades de água.....	57
Tabela 3.8-1 – Grau de hidratação dos filmes testados na permeabilidade ao CO ₂	60
Tabela 3.9-1 – Descrição dos diferentes modelos baseados na dispersão de camadas de nanoargilas numa matriz permeável (considera-se que a orientação das camadas é a óptima) (Tabela adaptada de E. Picard et al., 2007).....	64
Tabela 3.9-2 – Razões geométricas σ calculadas por ajuste da permeabilidade ao vapor de água (força motriz 90-60%) aos modelos de tortuosidade	66
Tabela 3.9-3– Razões geométricas σ calculadas por ajuste da permeabilidade ao CO ₂ aos modelos de tortuosidade.....	70
Tabela 3.9-4 - Valores de β e σ obtidos pelo ajuste da equação 22 aos resultados experimentais de permeabilidade ao vapor de água usando diferentes valores de α	74
Tabela 3.9-5 - Valores de β e σ obtidos pelo ajuste da equação 22 aos resultados experimentais de permeabilidade ao CO ₂ usando diferentes valores de α	76
Tabela 7.1-1 – Quantidade e volume de água evaporada no decorrer do ensaio da permeabilidade ao vapor de água à força motriz 90-60% dos filmes pectina-carrageno-MMT/INORG/5%	91

Tabela 7.1-2- Valores obtidos para o caudal de evaporação de água do ensaio da permeabilidade ao vapor de água à força motriz 90-60% dos filmes pectina-carrageno-MMT/INORG/5%	92
Tabela 7.1-3 - Valores médios de temperatura e humidade relativa do ensaio da permeabilidade ao vapor de água à força motriz 90-60% dos filmes pectina-carrageno-MMT/INORG/5%	93
Tabela 7.1-4 - Dados geométricos das placas de Petri utilizadas nos ensaios da permeabilidade ao vapor de água	94
Tabela 7.1-5 – Percorso difusional sob o filme de pectina-carrageno-MMT/INORG/5% do ensaio da permeabilidade ao vapor de água à força motriz 90-60% dos filmes pectina-carrageno-MMT/INORG/5%	94

1. Introdução

A utilização de plásticos é actualmente bastante elevada pois é um material extremamente versátil, seguro e de baixo preço, estimando-se que da sua produção total, 41% é utilizado directamente na indústria e 47% é utilizado para embalar alimentos (Supraskas Siha Ray et al, 2005). Esta utilização massiva origina consequências graves no ambiente pois o plástico não é biodegradável, resultando num grande esforço energético para que possa ser reaproveitado, e desta forma ser prolongado o seu ciclo de vida. Um dos casos mais flagrantes é o dos lixos municipais de plástico, os quais usualmente tomam um dos seguintes destinos: incineração ou reciclagem. A sua incineração leva à emissão de dióxido de carbono e outros gases tóxicos para a atmosfera, contribuindo para o aquecimento global. Por outro lado, a reciclagem torna-se complexa e morosa pois é necessário primeiramente separar os diferentes tipos de plástico e só depois proceder-se à sua lavagem, secagem, refinamento e produção. O interesse em preservar os recursos naturais do nosso planeta e capitalizar ao máximo uma atmosfera segura é cada vez maior, e por isso o desenvolvimento de materiais de origem biológica provenientes directamente de recursos naturais sob utilização, tais como subprodutos renováveis da agricultura (pectina de citrinos), resíduos aquáticos (*k*-carrageno das algas) ou ainda, outros recursos naturais de baixo custo, tornou-se um desafio na ciência actual e, em concreto na criação de filmes comestíveis, na área da tecnologia de alimentos.

Os materiais biodegradáveis para embalagens de alimentos estão ainda sob investigação, já que requerem propriedades mecânicas específicas e deverão ser pouco permeáveis ao vapor de água e aos gases (oxigénio e dióxido de carbono). Os polissacáridos são uma classe de biopolímeros em estudo, e apresentam boas propriedades de barreira ao oxigénio e dióxido de carbono devido à sua estrutura molecular. Contudo, são pouco resistentes ao vapor de água devido à sua natureza hidrofílica. De forma a aumentar a selectividade a gases e consequentemente tornarem-se mais impermeáveis, podem ser incorporados nanocompósitos na sua rede matricial, os quais irão diminuir a permeabilidade através da redução da difusão (V.D.Alves et al., 2007).

O objectivo deste trabalho é desenvolver filmes modelo biodegradáveis de nanocompósitos de pectina e *k*-carrageno comerciais, contendo barreiras impermeáveis (nanoargilas de montmorilonite), e caracterizar as suas propriedades higroscópicas e a sua permeabilidade ao vapor de água e ao CO₂.

1.1. Filmes para embalagens

A criação de materiais para embalagens envolve vários processos de engenharia para que, no final, adquiram as propriedades necessárias para proteger o produto que vão embalar. No que respeita ao embalamento de alimentos, estas propriedades incluem permeabilidade a gases e ao vapor de água, características mecânicas, capacidade de selagem, características térmicas, resistência (contra água, gorduras, ácidos, raios UV,...), processo de fabrico, transparência, transpiração, disponibilidade e custos.

1.1.1. Materiais para embalagens de alimentos

Os plásticos mais utilizados actualmente para embalar alimentos são polímeros oriundos da petroquímica, por um lado devido à sua enorme disponibilidade e preços baixos, e por outro, por apresentarem propriedades mecânicas e químicas muito favoráveis. Exemplos destes materiais encontram-se indicados na Tabela 1.1-1. Estes polímeros podem ser combinados em diferentes proporções de forma a preparar materiais com características específicas, as quais irão assegurar a segurança e a qualidade dos produtos, desde a sua preparação, produção e armazenamento até ao consumidor. Por outro lado, os alimentos requerem condições óptimas de armazenamento, e por isso as propriedades dos materiais que os irão embalar são extremamente importantes.

Os principais pré-requisitos para a criação de um bom filme para embalamento encontram-se na Tabela 1.1-2. Estes pré-requisitos constituem os requisitos para manter a qualidade dos alimentos em termos de aroma, cheiro, cor e textura. Ao nível industrial outros requisitos tornam-se importantes nomeadamente o processo de produção, a gestão logística e de marketing, e ainda considerações ambientais, económicas e legislativas.

Tabela 1.1-1 – Polímeros usados para produção de filmes de embalagens (Tabela adaptada de Tharanathan, 2003)

Tipo de filme	Unidade Monomérica	Características
Polipropileno (PP)	Propileno	Boas propriedades mecânicas; Boa barreira para H ₂ O e O ₂ ; Barreira fotoquímica.
Poliétileno (PE)	Etileno	Boas propriedades mecânicas; Boa barreira para H ₂ O e O ₂ ; Barreira fotoquímica.
Polivinilideno (PVDC)	Cloreto de vinilideno (componente principal) + cloreto de vinilo, eventualmente com uma pequena parte de acrilonitrilo	Boa barreira para H ₂ O e O ₂ ; Pouco resistente; Barreira fotoquímica.
Poliéster	Etilenoglicol+ácido teraftálico	Boas propriedades mecânicas; Má barreira para H ₂ O e O ₂ ; Má barreira fotoquímica.
Poliamida (Nylon)	Diamina+vários ácidos	Resistente; Má barreira para H ₂ O e O ₂ ; Barreira fotoquímica.
Celofane	Celulose	Resistente; Boa barreira para H ₂ O e O ₂ ; Má barreira fotoquímica.

Tabela 1.1-2- Pré-requisitos para a criação de um bom filme para embalagem (Tabela adaptada de Kader, 1989)

Tipo de deteiorização	Propriedades preventivas da embalagem
Química Oxidação Integridade da estrutura molecular Degradação de lípidos Degradação de proteínas	Barreira ao O ₂ Barreira à luz Barreira à humidade
Microbiológica Crescimento de microorganismos	Barreira ao O ₂ Sem/Baixa atmosfera de O ₂ Absorção de O ₂ Emissão de CO ₂ Barreira à humidade Migração de agentes micróbios da embalagem
Alteração da estrutura física Secagem e quebra do alimento	Barreira à humidade Controlo de alterações químicas e microbióticas Embalagem robusta Estabilidade da embalagem

Os materiais biológicos, nas proporções adequadas, cumprem todos estes requisitos. Várias indústrias alimentares encontram-se já a produzir embalagens que incorporam parcial ou totalmente biomaterias para alimentos específicos, como é o caso da APACK, que utiliza para embalar carne e peixe, amido (0-28%) e polietileno, das embalagens dos *snacks* do MacDonalds feitas totalmente em amido, e ainda da Danone cujas embalagens de iogurtes e queijo são feitas com PLA (10%) e co-poliamida (90%). Alguns dos principais benefícios e possíveis usos de biopolímeros encontram-se na Tabela 1.1-3.

Tabela 1.1-3 – Principais benefícios e aplicações de biopolímeros em embalagens (Tabela adaptada de Jong-Whan Rhim e Rerry K.W.Ng, 2007)

Benefícios
Comestível
Biodegradável
Suplemento do valor nutricional dos alimentos
Melhores características dos alimentos em termos de aparência, odor e aroma
Redução de volume, peso e resíduos poluentes
Incorporação de agentes antimicrobianos e antioxidantes
Período de conservação e melhoria da qualidade de iténs não empacotáveis
Controlo da migração de gases, lípidos e solutos
Aplicações
Empacotamento individual de alguns alimentos pequenos
Funciona como contentores de agentes antibióticos e antioxidantes
Microencapsulação e controlo da libertação de ingredientes activos
Uso combinado com outros materiais não comestíveis
Baixo custo e abundância
Recursos renováveis

1.2. Filmes biodegradáveis

1.2.1. Origem e definição de biopolímeros

Os biopolímeros podem dividir-se em três categorias diferentes de acordo com a sua origem e síntese. São elas:

- **Categoria 1** – Polímeros directamente extraídos da biomassa.

Exemplo: polissacarídeos (amido, celulose, pectina, *k*-carrageno,...) e proteínas (caseína, glúten,...);
- **Categoria 2** – Polímeros sintetizados a partir de biomonoméros renováveis.

Exemplo: poliláctico (PLA);
- **Categoria 3** – Polímeros produzidos através de microorganismos ou de bactérias modificadas geneticamente.

Exemplo: poli(hidroxialcanoatos) (PHA's); bactérias *Acetobacter xylinum* e *A. Pasteurianus*.

Estas três categorias encontram-se esquematizadas na Figura 1.2-1.

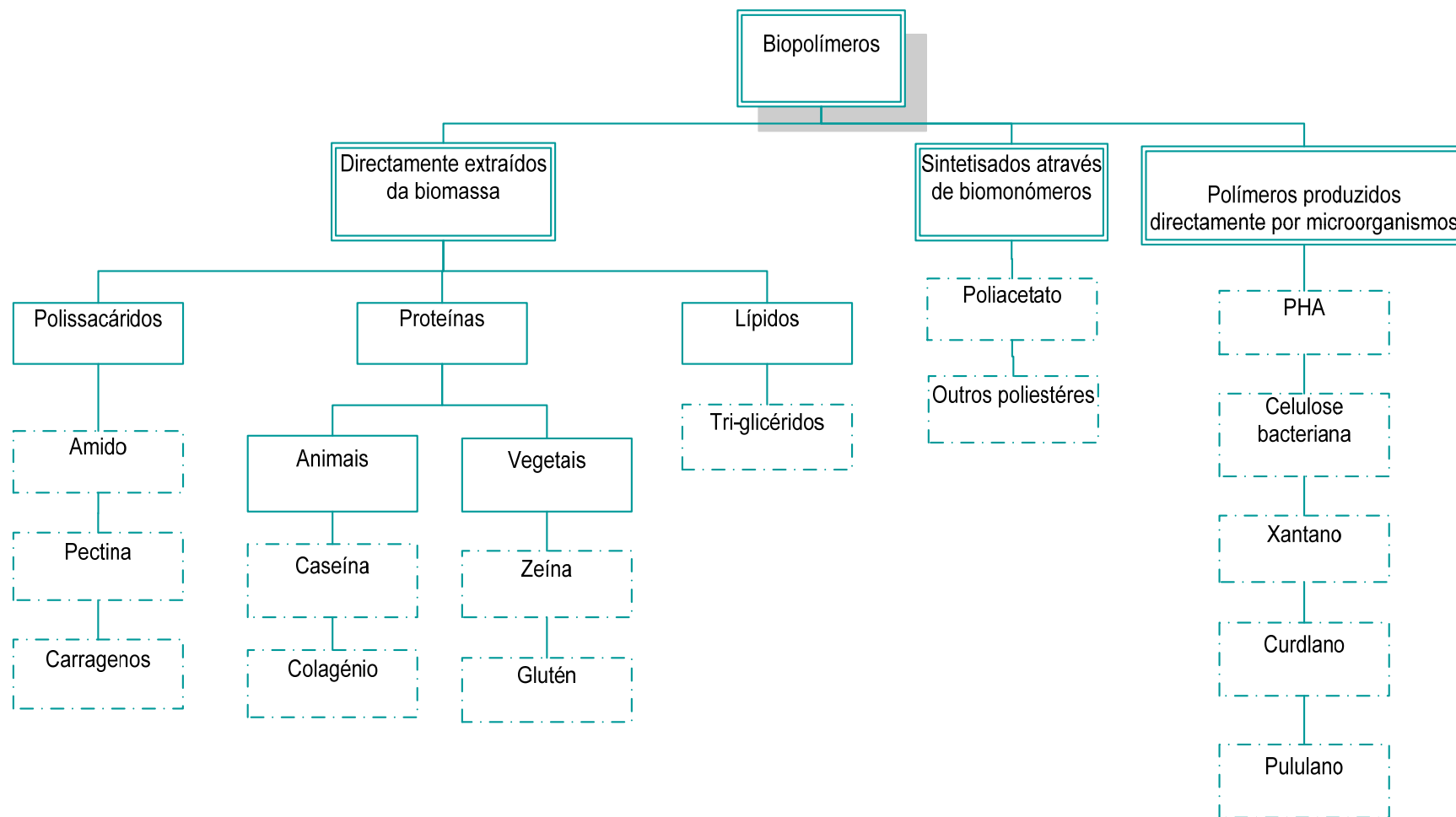


Figura 1.2-1 – Esquema ilustrativo da origem e produção de biopolímeros (Tabela adaptada de Claus J. Weber, 2000)

1.2.2. Polissacáridos: pectina e k-carrageno

Os polissacáridos são considerados os primeiros biopolímeros que se formaram na terra (V. Tolstogzov, 2004). São classificados de acordo com sequências e tipos de ligações estabelecidas entre os monossacáridos constituintes, e também através da configuração das ligações, do tamanho do anel (furanose ou piranose), da configuração absoluta (D- ou L-) e ainda pelos substituintes presentes. A sua estrutura e associações intermoleculares influenciam as suas propriedades físico-químicas, tais como hidrofiliidade, solubilidade em água, viscosidade e flexibilidade, entre outros. Por exemplo, a celulose apresenta uma estrutura molecular que a torna insolúvel em água, o amido apresenta uma solubilidade moderada, e a pectina e o k-carrageno são bastante solúveis em água. Estes dois últimos são no geral hidrofílicos mas, em associação com substituintes que aumentem as ligações de hidrogénio intramoleculares, tornam-se mais hidrofóbicos.

A **pectina** consiste num polissacárido existente nas paredes das plantas e na casca de alguns frutos. É constituída por resíduos de ácido poli-galacturónico, de conformação plana, interrompidos com ramificações aéreas de ramnose. Estes resíduos esterificam de acordo com a sua origem vegetal. Em solução, esta estrutura pode adquirir diferentes conformações, mas sempre de forma curva e extensa, e de grande flexibilidade. Os açúcares neutros apresentam ramificações laterais lineares ligadas ao ácido poli-galacturónico.

Devido às suas propriedades, as pectinas são normalmente utilizadas como agentes gelificantes, espessantes e estabilizadores nos alimentos.

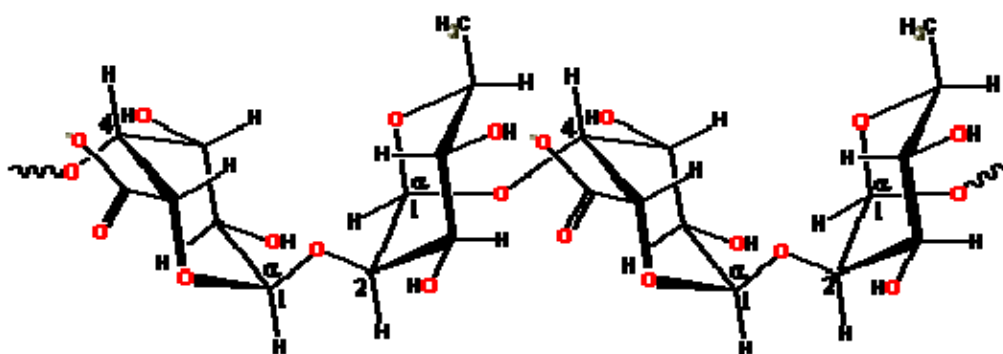


Figura 1.2-2 - Estrutura molecular da pectina

Entre 1930 e 1950 (David R. Coffin e Marshall L. Fishman, 1993) foram realizados alguns estudos com pectinas para revestimentos de alimentos, mas incidindo essencialmente sobre as propriedades mecânicas (David R. Coffin e Marshall L. Fishman, 1993). Actualmente, outros estudos com este polissacárido estão a ser realizados pois é um material sob utilizado que existe em largo volume na natureza.

O **carrageno** é um polissacárido sintetizado através da extracção e da modificação alcalina das algas marinhas vermelhas (*Rhodophyceae*), essencialmente das espécies *Chondrus*, *Eucheuma*, *Gigartina* and *Iridaea*. Diferentes tipos de algas produzem carragenos diferentes, nomeadamente k-carrageno, τ - carrageno e o λ -carrageno.

A sua estrutura consiste em unidades alternadas de 3- β -D-galactopirranose e 4- α -D-galactopirranose.

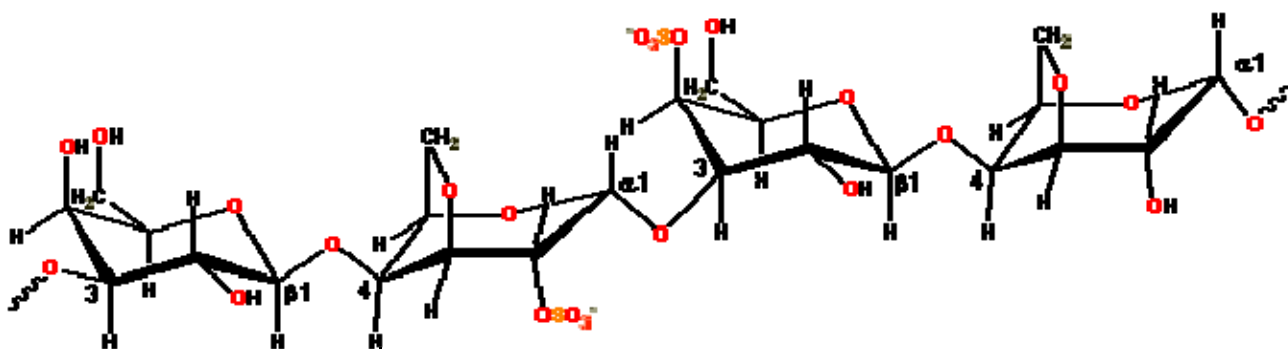


Figura 1.2-3 - Estrutura molecular do carrageno

É um polímero linear constituído por cerca de 25.000 derivados de galactose, e apresenta uma estrutura regular mas imprecisa, a qual depende da fonte e das condições de extracção.

k-carrageno

O k-carrageno é constituído por unidades de $-(1 \rightarrow 3)\text{-}\beta\text{-D-galactopirranose-4-sulfato-(1} \rightarrow 4)\text{-3,6-anidro-}\alpha\text{-D-galactopirranose-(1} \rightarrow 3)\text{-}$.

É produzido por eliminação alcalina do μ -carrageno isolado essencialmente das algas marinhas tropicais *Kappaphycus alvarezii* (também conhecidas por *Eucheuma cottonii*).

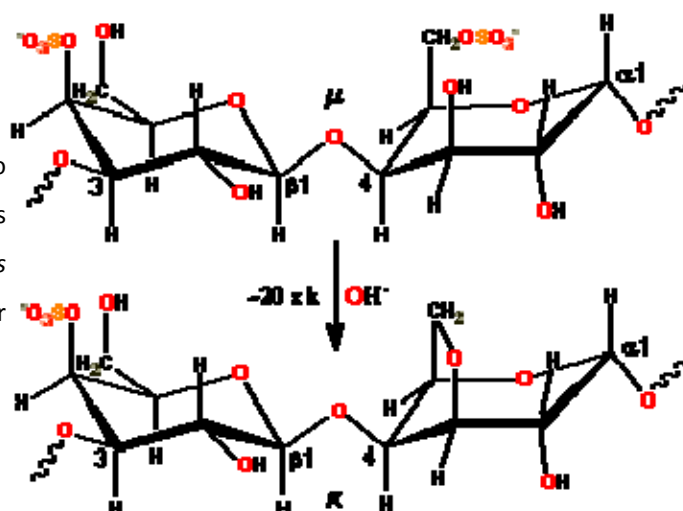


Figura 1.2-4 - Esquema da síntese do k-carrageno

Os carragenos são normalmente utilizados como agentes espessantes e gelificantes, podendo também ser aplicados em suspensões.

O k-carrageno forma normalmente um gel firme e termoreversível ao ser aquecido na presença de iões apropriados.

1.3. Embalagens para alimentos

Existem três categorias associadas às embalagens de alimentos em termos de função primária, secundária e terciária. Ao se ter em conta a forma como se embalam os produtos, distinguem-se mais três categorias diferentes, nomeadamente filmes e revestimentos comestíveis, embalagens activas, por embalagens de atmosfera modificada (MAP) e ainda através de misturas de materiais.

A **embalagem primária** é aquela que está em contacto directo com os alimentos e tem como função conter, proteger e facilitar a sua distribuição e armazenamento. Neste tipo de embalagem é possível separar a embalagem do alimento. Deste modo os filmes comestíveis e revestimentos não se encontram nesta categoria.

A **embalagem secundária** é usada para proteger fisicamente o produto durante a sua distribuição e armazenamento. Pode ser uma caixa a envolver os alimentos embalados num saco de plástico flexível.

Estas embalagens contêm informações importantes como o número do lote e a data a produção, associados aos distribuidores e vendedores.

A **embalagem terciária** incorpora as embalagens secundárias para o seu transporte final. Tem o propósito de facilitar o seu armazenamento e manuseamento e proteger as embalagens interiores contra quedas, condições climatéricas, etc.

Os **filmes e revestimentos comestíveis** consistem numa categoria única, e diferem dos restantes materiais biodegradáveis utilizados por serem comestíveis. Os filmes e os revestimentos diferem entre si devido à forma como são formados e aplicados nos alimentos. Os **revestimentos comestíveis** são formados e aplicados directamente nos alimentos quer por adição quer pela formação de um filme líquido directamente no produto. Podem ser aplicados através de uma bisnaga, de um spray, de um banho ou ainda por fluidização (Cut et al., 1995). Os **filmes comestíveis** podem ser aplicados de várias formas: podem formar uma parte integral do alimento ou então serem aplicados mais tarde, através de uma solução à superfície do alimento ou através da técnica tradicional do plástico (estrusão). Podem ainda ser adicionados integral ou parcialmente a outros filmes de embalagem dos alimentos, como por exemplo nos plásticos. Estes dois tipos de materiais são óptimas barreiras contra a mistura, oxigénio, dióxido de carbono, aromas, lípidos, micróbios, antioxidantes, etc. Podem ainda participar na manutenção da integridade do alimento e ainda para separar alimentos multi-componentes. Permitem também reduzir a quantidade de embalagem sintética primária.

As **embalagens activas** tem a função de criar uma barreira inerte a condições externas, e envolve a inclusão de um agente antimicrobiano.

Nas **embalagens MAP** o ambiente gasoso foi modificado, conseguindo-se assim reduzir o crescimento de microorganismos ou retardar a destruição enzimática.

A **combinação de materiais** pode melhorar de forma considerável as características de barreira. Por exemplo, a mistura de cartão e plástico, na qual o cartão protege da luz e o plástico cria uma barreira ao vapor de água.

1.4. Propriedades dos materiais das embalagens dos alimentos

1.4.1. Transporte do vapor de água

Os alimentos são normalmente armazenados secos e por isso são extremamente sensíveis às variações da temperatura e humidade. A produção de materiais biodegradáveis para embalagem de alimentos implica o conhecimento do seu comportamento hidrofílico pois a conservação dos alimentos depende das condições de humidade.

A actividade da água (a_w) representa a humidade relativa (HR) do ar em equilíbrio com os alimentos, sendo um factor de extrema importância pois permite determinar a estabilidade e segurança dos alimentos em relação ao crescimento de microorganismos, reacções de deteriorização e propriedades físico-químicas (Anthony J. Fontana Jr. Ph.D, 2000).

A permeabilidade ao vapor de água é útil para perceber os mecanismos de transferência de massa do gás através de uma membrana polimérica. De acordo com as leis termodinâmicas de processos irreversíveis, a diferença de potencial química da água é a força motriz da transferência de água num filme. Quando este processo ocorre à temperatura e pressão constantes, resulta numa diferença de concentração do vapor de água por entre os dois lados do filme (Morillon, Debeaufort, Blond, & Voilley, 2000).

Outra ferramenta importante é o estudo das isotérmicas de adsorção da água. Pode ser aplicada na formulação e optimização das condições de processos de secagem e de rehidratação, e ainda na determinação da estabilidade do produto durante o seu armazenamento (Athanasia M. Goula et al, 2007).

Os biopolímeros não são ainda muito resistentes à transmissão do vapor de água quando comparados com os plásticos convencionais, porém já se encontram em desenvolvimento estudos focados nesta propriedade.

1.4.2. Propriedades de barreira a gases

A maioria dos alimentos requer condições atmosféricas específicas para os manter frescos e garantir a sua preservação o maior tempo possível.

Para garantir que a composição de gases dentro da embalagem seja constante, é necessário que as características do material apresentem determinadas propriedades de barreira. Os gases mais comuns são o dióxido de carbono, o oxigénio, o azoto e ainda uma combinação dos mesmos.

Apesar dos polímeros sintéticos apresentarem ótimas propriedades de barreira a gases, os biopolímeros feitos a partir de filmes comestíveis como as proteínas e os polissacáridos, também têm as características necessárias para proteger os alimentos desses gases.

1.4.3. Propriedades térmicas e mecânicas

As propriedades térmicas e mecânicas são também muito importantes, sendo afectadas pela natureza e composição final dos materiais. Na teoria, os materiais biodegradáveis apresentam propriedades idênticas às dos materiais utilizados actualmente (Iguchi et al, 2000), como é o caso do módulo de *Young*. Para materiais biodegradáveis este pode variar entre 2500 e 3000 MPa para materiais rígidos, e para materiais termoplásticos é cerca de 50 Mpa, valores estes próximos dos plásticos convencionais. VDAves et al. (2007) analisou o módulo de *Young* para os polissacáridos pectina e k-carrageno tendo verificado que quando os filmes têm 33,3% de pectina e 66,7% de k-carrageno o módulo de *Young* diminuiu consideravelmente face ao registado para um filme só de pectina. Observou também um aumento do alongamento na ruptura, atingindo neste caso, um máximo a 66% de carrageno. Relativamente à temperatura de transição vítrea (T_g), constatou que esta diminuiu à medida que a quantidade de carrageno aumentou.

1.4.4. Degradação

O tempo de degradação de um material não reflecte apenas o tempo requerido para a sua biodegradação, pois esta pode iniciar-se durante o seu uso. A tecnologia associada a este processo tem

também um papel muito importante visto que interfere no tempo em que o material demora a extinguir-se. Alguns factores importantes para a degradação de um material são o tamanho da partícula (tamanhos pequenos em princípio demoração menos tempo a degradar-se) e a hidrólise do material (relacionado com a maior ou menor capacidade do transporte do vapor de água).

1.5. Nanotecnologia

1.5.1. Definição

A nanotecnologia consiste na arte de montar matéria, átomo por átomo, permitindo a construção precisa de estruturas à escala molecular. O seu objectivo foi proposto pelo físico americano Richard Feynman (1918-1988) numa palestra no Instituto de Tecnologia da Califórnia intitulada *“Há muito espaço lá em baixo”*, e na qual se deu o ponto inicial a este tema.

Esta tecnologia envolve um conjunto de técnicas baseadas na Física, na Química, na Biologia, na Ciência e Engenharia de Materiais, e na Computação.

A sua aplicação é prometedora. Tal como aconteceu com a electricidade ou computadores na década de 80, com a criação de semicondutores e chips, a sua utilidade estende-se agora na criação de materiais mais leves e mais resistentes que os metais ou os plásticos, tais como biomateriais e nanocompósitos.

1.5.2. Nanocompósitos

Os nanocompósitos constituem uma classe de materiais formados por híbridos de materiais orgânicos e inorgânicos, onde a fase orgânica está dispersa ao nível nanométrico numa matriz polimérica. Estes materiais começaram a ser estudados na década de 80 no Laboratório de Pesquisa da Toyota com o desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida e argila (Bourbigot, S.; Devaux, E.; Flambard, X. - Polym. Degrad. and Stab., 2002; Alexandre, M.; Dubois, P. - Materials Science and Engineering, 2000; Beyer, G. - Plastics Additives & Compounding, 2002).

Vários tipos de nanopartículas estão a ser desenvolvidos, são elas as nanoargilas (camadas de silicatos), as nanocamadas de celulose, as camadas de titânio ultra-finas e ainda os nanotubos de carbono.

1.5.2.1. Argilas e nanoargilas

A **argila** é um material abundante na crosta terrestre (cerca de 70 %) e começou a ser utilizada há mais de 25 mil anos com a criação de objectos cerâmicos para uso variado. Actualmente, têm um campo de

aplicação bastante vasto, desde a indústria cerâmica, petrolífera, metalúrgica, cosmética, alimentar e farmacêutica entre outras.

Consiste numa rocha sedimentar consistente constituída por uma mistura de minerais, essencialmente silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio juntamente com impurezas, permitindo a formação de partículas extremamente pequenas e de proporções variáveis.

A **bentonite** é uma mistura de argilas formada por alteração de cinzas vulcânicas. A sua razão de dispersão é elevada, é muito resistente a solventes e tem uma boa estabilidade térmica, factor necessário para processos de polimerização e de estrusão. É composta principalmente por montmorillonite (60 a 80%). Conforme ilustrado na Figura 1.5-1 apresenta camadas estruturais constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica, com uma folha central octaédrica de alumínio, que se mantêm unidas por átomos de oxigénio comuns a ambas folhas, as quais apresentam uma espessura que pode chegar a 1 nm, e dimensões laterais que podem variar de 300Å a vários microns.

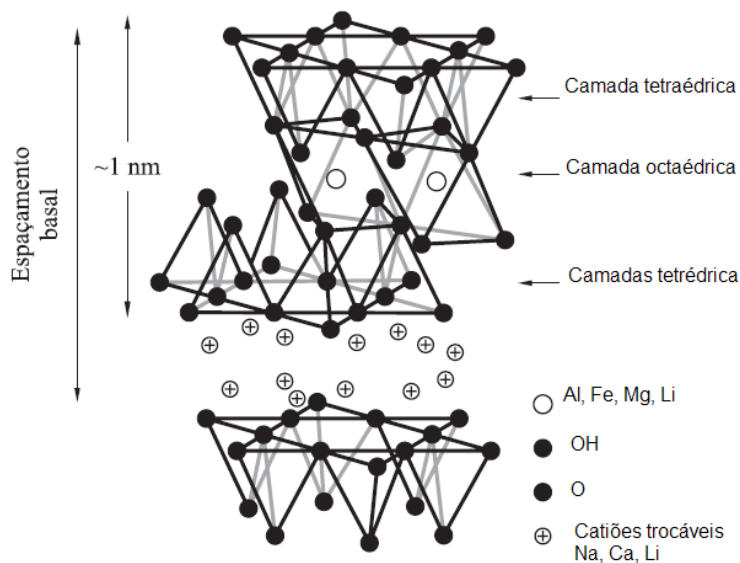


Figura 1.5-1- Estrutura dos filossilicatos 2:1 mostrando duas camadas de silicato de alumínio com catiões sódio nas galerias

As **nanoargilas** são nanocompósitos constituídos por argilas.

Na preparação de nanocompósitos poliméricos a argila inorgânica mais utilizada é a montmorilonite (bentonite), de origem natural, cuja razão de dispersão é bastante elevada.

A **montmorilonite** no seu estado natural tem carácter hidrofílico e para haver uma boa dispersão em matrizes poliméricas é necessário torná-la organofílica através de um processo de modificação superficial, onde são trocados os catiões sódio presentes em galerias existentes entre as camadas estruturais, por catiões de sais quaternários de amónio de cadeias longas contendo acima de 12 carbonos, que proporcionam a expansão entre as galerias facilitando assim a incorporação das cadeias poliméricas (Gorassi, G. et al, 2003; Zheng, X.; Wilkie, C. A., 2003).

Podem ser obtidas três principais tipos de estruturas quando uma argila é dispersa numa matriz polimérica (Beyer, G., 2002; LeBaron, P. C.; Wang, Z.; Pinnavaia, T. J., 1999; Krishnamoorti, R; Yurekli, K., 2000):

- Uma **estrutura de fase separada** quando as cadeias poliméricas não intercalam as camadas de argila obtendo-se uma estrutura de propriedades similares às de um compósito convencional;
- Uma **estrutura intercalada** quando as cadeias poliméricas são intercaladas entre as camadas de argila, formando uma estrutura multicamada bem ordenada, que apresenta propriedades superiores à de um compósito convencional;
- Ou uma **estrutura exfoliada**, onde a argila se encontra uniformemente dispersa numa matriz polimérica, maximizando-se as interações polímero-argila e levando a significativas melhorias nas propriedades físicas e mecânicas.

Na Figura 1.5-2 encontram-se representadas estes três tipos de estruturas.

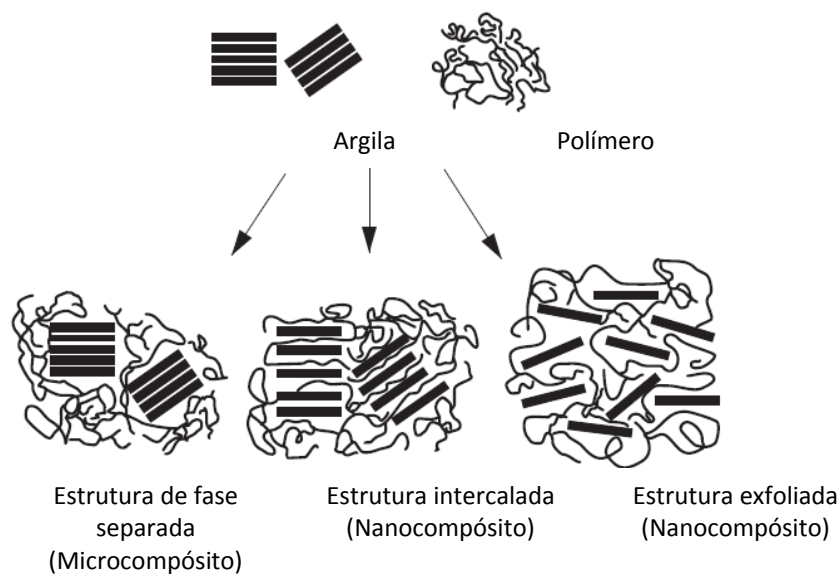


Figura 1.5-2 - Esquema ilustrativo dos dois tipos de interacção conhecidas do sistema de nanocompósitos polímero/silicatos e argilas.

A uniforme dispersão da nanocarga na matriz polimérica produz uma larga interacção interfacial, o que representa a característica peculiar do nanocompósito e o diferencia de um compósito convencional, como se pode perceber através da Figura 1.5-3. Os nanocompósitos apresentam melhores propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e retardância à chama quando comparados à matriz pura e aos compósitos convencionais.

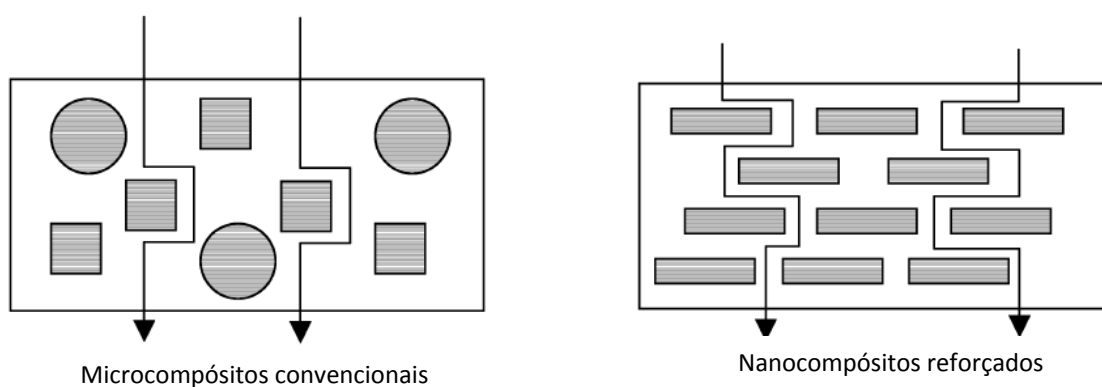


Figura 1.5-3- Diferença ilustrada entre microcompósitos e nanocompósitos

Actualmente, diversas matrizes poliméricas como poli(metacrilato de metilo), poliamida, polietileno, polipropileno, poliestireno, poli(tereftalato de etileno), poli(cloreto de vinilo),

copoli(acrilonitrila/butadieno/estireno), entre outras, são usadas na preparação de nanocompósitos com argilas para aplicações nas áreas automóvel, de embalagens, médica, de filmes anti-corrosão, de materiais têxteis, de libertação controlada de drogas por polímeros, etc (Hambir, S.; Bulakh, N.; Jog, J. P., 2002); Yao, H. et al, 2002). 11. Pantoustier, N. et al, 2002; Stewart, R.,2004).

2. Materiais e métodos

2.1. Preparação das amostras

2.1.1. Filmes sem nanoargilas

Através da utilização de k-carrageno comercial (Fluka, France) e de pectina comercial (Sigma-Aldrich) preparam-se modelos de misturas de carrageno-pectina, com diferentes quantidades de carrageno (0, 66 e 100% em peso seco). Foram dispersos 0,6 g de polímero seco em 2 ml de etanol para evitar a formação de aglomerados durante a preparação da solução e ainda 0,04 g de azida de sódio para prevenir a acção de microorganismos. Adicionou-se depois água com agitação vigorosa. A suspensão foi aquecida até aos 60°C com agitação contínua até se ter obtido uma solução homogénea. Esta solução foi transferida para uma placa de *teflon* (7 cm de diâmetro), tendo em atenção que caso existissem bolhas de ar deveriam ser removidas. Por fim, secou-se a solução numa estufa a 37°C de forma a formar um filme. A espessura de cada filme foi medida através de um micrómetro manual (Braive Instruments).

2.1.2. Filmes com nanoargilas

Através da utilização de k-carrageno comercial (Fluka, France), de pectina comercial (Sigma-Aldrich) preparam-se modelos de misturas aquosas de carrageno-pectina. Estas misturas foram feitas a 60°C e com agitação vigorosa. Após se ter atingido a homogeneidade, dispersaram-se dois tipos de diferentes de nanoargilas, nanoargilas hidrofílicas de bentonite MMT/INORG com a estrutura química $C_{18} Na^+$ (CAS - 1302-78-9: 682659, Sigma-Aldrich) e nanoargilas organicamente modificadas de bentonite com a estrutura química MMT/ORG $C_{18} NH_3^+$ (CAS- 1302-78-9: 682640, Sigma-Aldrich), mantendo-se as mesmas condições de mistura, e durante cerca de 1 hora. Foi utilizada a mesma concentração dos dois polímeros (66.7% de carrageno, massa de carrageno por massa de polímero seco) para diferentes concentrações de nanoargilas (1,3,5, 10 e 20%, massa de MMT por massa de polímero seco). A espessura de cada filme foi medida através de um micrómetro manual (Braive Instruments).

2.2. Isotérmicas de adsorção do vapor de água

As isotérmicas de adsorção da água foram determinadas através do método gravimétrico. Secaram-se várias amostras de 30 x 30 mm numa estufa a 37°C. Colocaram-se depois as amostras em exsiccadores com diferentes humidades relativas, impostas pelas seguintes soluções salinas saturadas: LiCl, K-Acetato, MgCl₂·6H₂O, KCO₃, NaNO₂, KCl e KNO₃, que têm os valores de actividade de água a_w (22°C) 0.112, 0.227, 0.33, 0.432, 0.643, 0.843 e 0.936 respectivamente. A experiência ocorreu a 25°C. As amostras foram pesadas periodicamente até terem atingido um peso constante. Realizaram-se seis determinações diferentes em cada filme para obter informações acerca das condições de equilíbrio final. Usaram-se os valores de a_w e da massa de água transferida por unidade de sólido seco para construir as isotérmicas de adsorção. Para a sua representação utilizaram-se os seguintes modelos:

- GAB (modelo matemático que se baseia na existência de multi-camadas e filme condensado);
- Hasley e C&I (modelos semi-empíricos);
- Oswin, Kuhn e Smith (modelos teóricos).

As equações de cada um encontram-se de seguida.

$$\text{GAB: } m_c = \frac{Ckm_m a_w}{[(1 - ka_w)(1 - ka_w + Ca_w)]} \quad \text{Equação 1}$$

$$\text{Oswin: } m_c = C \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^k \quad \text{Equação 2}$$

$$\text{Kuhn: } m_c = \frac{k}{\ln(a_w^{-1})} + C \quad \text{Equação 3}$$

$$\text{Smith: } m_c = k[\ln(1 - a_w)] + C \quad \text{Equação 4}$$

$$\text{Hasley: } m_c = C[-\ln(a_w)]^k \quad \text{Equação 5}$$

$$\text{Chirife e Iglesias: } m_c = k \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right) + C \quad \text{Equação 6}$$

Em que,

m_c representa a massa de água por massa de sólido seco no equilíbrio;

m_m representa o valor da monocamada da humidade;

a_w representa a actividade da água;

k representa uma constante de correcção que considera as propriedades das multicamadas do filme líquido;

C representa a constante de Guggenheim e corresponde à diferença de energia entre as moléculas de água ligadas à primeira camada de adsorção e as ligadas às camadas de adsorção seguintes.

As equações foram ajustadas através do software SCIENTISTS.

2.3. Permeabilidade ao vapor de água

A metodologia utilizada seguiu a referida no ASTM E-96-80 (1996). Selaram-se os filmes com silicone no topo de uma placa de Petri de 5 cm de diâmetro, previamente preenchida com 8 ml de uma solução aquosa saturada em KNO_3 (a_w de 0.3) preparada previamente. Colocaram-se depois as várias placas de petri preparadas num exsicador contendo uma solução aquosa saturada de NaNO_2 (a_w de 0.6). Nestas condições, a força motriz em termos de HR foi de 60%-30% . Utilizou-se um agitador para promover a circulação de ar dentro do exsicador, minimizando-se deste modo a resistência à transferência de massa entre a membrana e o ar circundante. As placas de Petri foram pesadas regularmente durante 2 dias. Foram também medidas a humidade relativa e a temperatura dentro do exsicador durante do ensaio. Este procedimento foi repetido para uma força motriz de 90%-60% (dentro da placa de petri colocou-se uma solução aquosa saturada de NaNO_2 e no exsicador uma solução aquosa saturada de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Na Figura apresentada de seguida encontra-se o esquema da montagem utilizada.

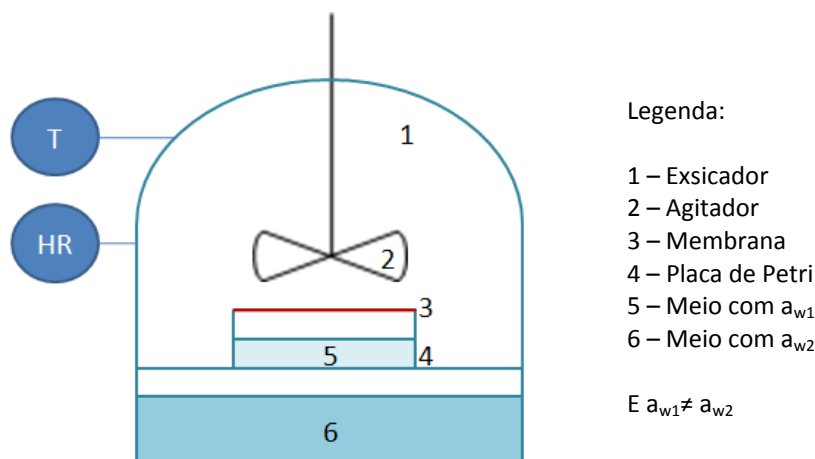


Figura 2.3-1 - Montagem laboratorial utilizada para o estudo da permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água pode ser definida como o produto da solubilidade e do coeficiente de difusão quando se aplicam as leis de Fick e Henry:

$$P = S \cdot D$$

Equação 7

Em que,

S , é o coeficiente de solubilidade [$\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{Pa}$];

D , é o coeficiente de difusão [m^2/s].

Estes dois parâmetros dependem da força motriz para a maioria dos filmes hidrofílicos já que o vapor de água interage fortemente com a estrutura do polímero. Por esta razão, os ensaios foram realizados para duas forças motrizes diferentes, a 90%-60% e a 60%-30%. A permeabilidade ao vapor de água foi determinada através destas leis, assumindo-se que a solubilidade e o coeficiente de difusão se mantiveram constantes, e de acordo com a seguinte equação:

$$P = \frac{G \cdot d}{A \cdot \Delta P}$$

Equação 8

Em que,

P , é a permeabilidade ao vapor de água [$\text{mol} \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$];

G , caudal de evaporação de água [mol/s];

d , é a espessura da amostra [m];

A , é a área de transferência de massa [m^2];

ΔP , é a diferença entre a pressão parcial do vapor de água em ambos os lados do filme $[Pa]$.

Aquando da integração das nanoargilas, se se assumir que as características locais da matriz não são afectadas pela presença destas partículas e que as interações polímero/MMT são fortes o suficiente para que não existam espaços vazios entre o polímero e as nanoargilas, então a adsorção para este sistema binário pode ser definida como:

$$S = (1 - \phi)S_0$$

Equação 9

Em que,

ϕ é a fracção volumétrica da MMT no polímero;

S_0 , é o coeficiente de solubilidade/adsorção do polímero puro, e é dado por:

$$S_0 = \frac{X}{P^* a_w}$$

Equação 10

no qual,

X representa a massa de água por massa de sólido seco no equilíbrio $[g_{H_2O}/g_{sol}]$;

P^* a pressão vapor da água no ar $[bar]$;

a_w representa a actividade de água.

Como as nanoargilas actuam como obstáculos impermeáveis, então a difusão poderá ser expressa como:

$$D = \frac{D_0}{\tau}$$

Equação 11

Em que,

D_0 é o coeficiente de difusão do polímero puro;

τ é a tortuosidade.

Desta forma, a permeabilidade toma a forma:

$$P = \frac{1 - \phi}{\tau}$$

Equação 12

E $1 - \phi \approx 1$ pois $\phi \ll 1$ para a maioria dos nanocompósitos de silicatos.

2.4. Permeabilidade ao CO₂

A permeabilidade ao CO₂ foi medida numa instalação de permeação gasosa (Figura 2.4-1). Cada membrana em estudo apresenta um raio 3,45 cm, e foi introduzida entre os dois compartimentos da célula, cada um com um volume de 16.3 m³. No início de cada ensaio os vestígios de gases de teste foram limpos fazendo uma purga com um gás diferente. A experiência decorreu a 28.1°C, sendo

regulada através do banho de água. Antes de cada ensaio, as membranas foram equilibradas a uma actividade de água de 90%. Nestas condições, no início da experiência as membranas apresentavam em média cerca de 65.26% de água, como se mostra na Tabela 2.4-1. Para evitar ao máximo a perda de água pela membrana, efectuou-se a humedificação dos gases de teste e de purga antes de entrarem na célula, por borbulhamento em água destilada. A força motriz inicial imposta foi de 1 bar, tendo-se pressurizado o compartimento da alimentação a 1 bar, deixando-se o compartimento do permeado à pressão atmosférica. Os ensaios foram conduzidos em descontínuo, registando-se a variação da pressão de ambos os compartimentos ao longo do tempo com a ajuda de um computador. A permeabilidade foi calculada usando os dados de pressão para o intervalo de tempo no qual a força motriz se situava acima de 90% da força motriz inicial, usando a seguinte equação:

$$\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{\Delta p_0}{\Delta p} \right) = P \frac{t}{e} \quad \text{Equação 13}$$

Em que,

Δp_0 é a diferença de pressão entre a alimentação e o permeado no início do ensaio [bar];

Δp é a diferença de pressão entre a alimentação e o permeado registada no decorrer da experiência [bar];

P é a permeabilidade [m²s⁻¹];

t é o tempo [s];

e é a espessura das amostras [m];

β é o parâmetro geométrico $A \left(\frac{1}{V_{\text{alimentação}}} + \frac{1}{V_{\text{permeado}}} \right)$, no qual $A [m^2]$ representa a área e $V [m^3]$

o volume.

A permeabilidade foi obtida pelo declive da recta da representação gráfica de $\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{\Delta p_0}{\Delta p} \right)$ vs $\frac{t}{e}$.

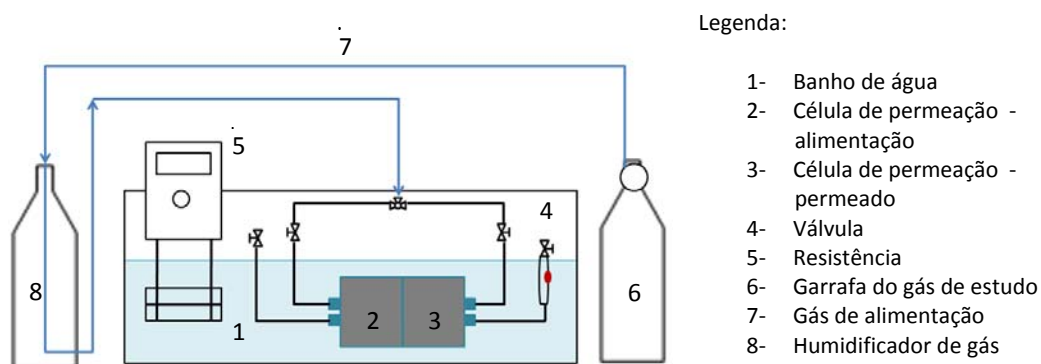


Figura 2.4-1 -Montagem laboratorial utilizada para os estudo da permeabilidade ao CO₂

Tabela 2.4-1 – Quantidade de água adquirida pelos filmes após equilibradas a uma HR de 90%

Filme	Quantidade de água (%)
Pectina-Carrageno	65,26
Pectina-Carrageno-MMT/INORG/1%	51,36
Pectina-Carrageno-MMT/INORG/3%	53,62
Pectina-Carrageno-MMT/INORG/5%	51,10
Pectina-Carrageno-MMT/INORG/10%	56,06
Pectina-Carrageno-MMT/ORG/1%	64,68
Pectina-Carrageno-MMT/ORG/3%	52,78
Pectina-Carrageno-MMT/ORG/5%	60,19
Pectina-Carrageno-MMT/ORG/10%	51,79



3. Resultados e discussão

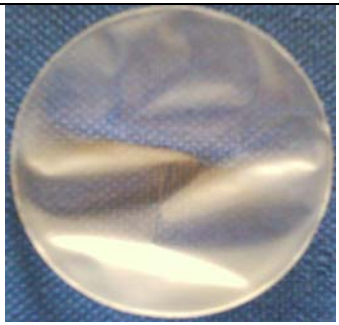
3.1. Características dos filmes sem nanoargilas

Todos os filmes obtidos eram transparentes e de textura macia. Os filmes de pectina apresentavam uma cor alaranjada, coloração esta que se tornou menos nítida quando misturada com carrageno. Os filmes

de carrageno eram incolores. Os filmes tornaram-se mais flexíveis à medida que se aumentou o teor de carrageno. Na Tabela que se encontra de seguida mostram-se as imagens e características de cada um destes filmes.

Tabela 3.1-1 – Características dos filmes de pectina, carrageno e sua mistura

Amostra	Imagem	Características
Pectina (0% de carrageno)		Transparente Cor de laranja suave Muito tênsil (pouco flexível) Macio
Mistura (66% de carrageno)		Transparente Cor de laranja suave Pouco tênsil (flexível) Macio

Carrageno (100% de carrageno)		Transparente Incolor Tênsil (pouco flexível) Macio
-------------------------------	--	---

3.2. Isotérmicas de adsorção do vapor de água dos filmes sem nanoargilas

As isotérmicas de adsorção do vapor de água são usadas para descrever matematicamente a relação entre a actividade da água e a quantidade de água no filme. Esta relação é muito importante para biopolímeros hidrofílicos pois são extremamente sensíveis à água.

As isotérmicas de adsorção dos filmes preparados com diferentes quantidades de carrageno (0, 66 e 100% p/p seco de carrageno) foram analisadas e comparadas. Verifica-se através dos Figuras 3.2-1 e 3.2-2 que todas as isotérmicas apresentam forma côncava e sigmoidal.

Para actividades de água baixas e médias, zona designada por região de adsorção em multicamadas, observa-se um aumento lento e linear da quantidade de água adsorvida no equilíbrio até cerca de 0.7 e, para actividades de água mais elevadas, zona designada por região de condensação capilar, ocorre um aumento brusco da adsorção. Este aumento da capacidade de adsorção da água à medida que a actividade da água aumenta foi também observado em investigações feitas por Gontard et al. (1993) com filmes de glúten, por Yang e Paulson (2000) com filmes de gelatina e por M.A. Bertuzzi et al., 2007 para filmes de amido. Esta situação pode dever-se a alterações na estrutura molecular da membrana com a variação da actividade da água. De acordo com Falade e Aworh (2004) a baixas actividades de água, a adsorção física da água em zonas fortemente activas do polímero ocorre apenas à superfície (ligações aos grupos OH dos polissacarídeos), devido a uma dissolução local dos grupos OH dos polissacarídeos, levando ao aparecimento de novas zonas activas. A actividades de água intermédias a adsorção ocorre em zonas menos activas e por isso, a partir daqui, a dissolução passa a ser gradual, resultando numa exsudação destes na solução para actividades de água mais elevadas.

A isotérmica correspondente ao carrageno puro encontra-se acima de todas as outras o que indica que é mais hidrofílico que a pectina. É possível ainda observar que o filme formulado com 66% de carrageno

não apresenta propriedades hidrofílicas com diferenças significativas quando comparado com o filme com 0% de carrageno.

Os resultados experimentais foram ajustados aos modelos de GAB, Oswin, Smith, Hasley e C&I (Hasley modificado). Os critérios utilizados para avaliar os ajustes realizados foram:

a) Módulo de desvio relativo (P), definido pela seguinte equação:

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{(M_i - M_{pi})}{M_i} \quad \text{Equação 14}$$

Em que,

M_i representa a quantidade de água observada;

M_{pi} representa a quantidade de água prevista numa observação;

n representa o número de observações.

Valores de $P \leq 5$ são considerados ótimos ajustes, valores entre $5 \leq P \leq 10$ são considerados bons ajustes e valores de $P \geq 10$ são considerados maus ajustes.

b) Coeficiente de correlação (R), através do qual valores com $R > 0.98$ revelam melhores ajustes aos valores experimentais.

Na Tabela 3.2.1. é possível verificar os parâmetros dos ajustes realizados para os vários modelos de adsorção.

Para os filmes de 0% de carrageno os modelos que melhor ajustaram os resultados experimentais foram o de GAB e o de Smith, para os filmes de 66,7% de carrageno o melhor modelo foi o de GAB. Relativamente aos filmes de 100% de carrageno os melhores modelos foram os de GAB, de Oswin e de Hasley. O modelo de GAB é reconhecido como o melhor tendo sido inclusivamente recomendado como o modelo *standard* pela ASAE (ASAE, 1996) e por laboratórios europeus (Wolf et al., 1985) e americanos (Lomauro et al., 1985). Os modelos de Smith, Oswin e Hasley são normalmente utilizados para descrever as propriedades de adsorção de materiais com elevada hidrofílicidade, daí que os resultados calculados através do ajuste se aproximem com elevada correlação aos resultados experimentais. Nas Figuras 3.2-1, 3.2-2, 3.2-3 e 3.2-4 encontram-se representados os quatro modelos que melhor ajustaram os resultados experimentais. Na Figura 3.2-1, observa-se que o modelo de GAB ilustra para os diferentes filmes, a capacidade de adsorção da água para actividades da água entre 0,1 e 0,9 e, por isso também a

região de multicamadas, como previsto por Van den Berg e Buin (1981). Através da Figura 3.2-2 constata-se que o modelo de Smith ajusta correctamente os resultados dos filmes 66.7% para todas as actividades de água, afastando-se na totalidade dos filmes de 100% de carrageno. Os modelos de Oswin e Hasley encontram-se representados respectivamente, nos Figuras 3.2-3 e 3.2-4, e descrevem bem a adsorção da água para actividades de água superiores a 0,6, no caso dos filmes de 100% de carrageno.

Tabela 3.2-1 – Parâmetros dos modelos utilizados para ajustar os valores experimentais das isotérmicas

	% carrageno	mm	C	k	R	P
GAB	0	0,111±0,279	1,134±3,919	0,803±0,340	0,98417	4,221
	66,7	0,0765±0,039	1,950±1,713	0,885±0,064	0,99742	0,401
	100	0,106±0,075	8,945±26,955	0,866±0,117	0,97917	6,175
Oswin	0		0,073±0,026	0,530±0,152	0,96652	15,738
	66,7		0,080±0,017	0,568±0,090	0,98996	10,951
	100		0,142±0,026	0,459±0,081	0,98452	4,722
Kuhn	0		0,035±0,048	0,018±0,008	0,88414	10,273
	66,7		0,035±0,045	0,023±0,007	0,96556	9,297
	100		0,0829±0,062	0,028±0,009	0,95642	4,479
Hasley	0		0,056±0,029	-0,625 ±0,22	0,97395	17,101
	66,7		0,061±0,023	-0,665±0,156	0,98891	14,354
	100		0,111±0,032	-0,549±0,013	0,98624	6,729
Smith	0		-0,005±0,011	0,108±0,008	0,9959	9,799
	66,7		-0,007 ±0,012	0,131±0,009	0,99645	16,135
	100		0,111±0,032	-0,549 ±0,125	0,90717	26,729
C&I	0		0,042±0,037	0,018±0,008	0,96375	10,028
	66,7		0,047±0,043	0,021±0,009	0,94246	9,134
	100		0,09456±0,061	0,0285±0,010	0,95424	4,354

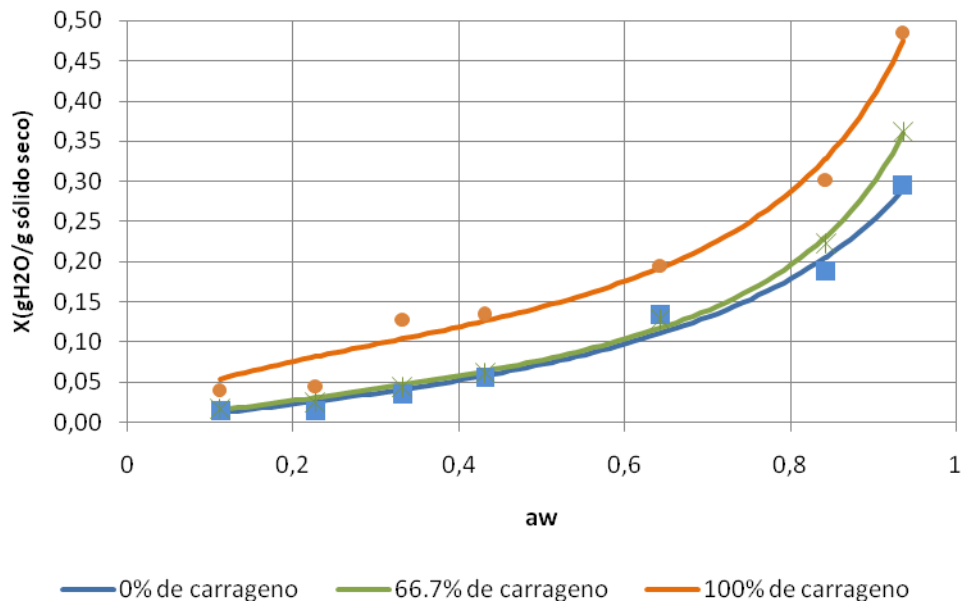


Figura 3.2-1 - Filmes de carrageno preparados ajustados pelo modelo de GAB

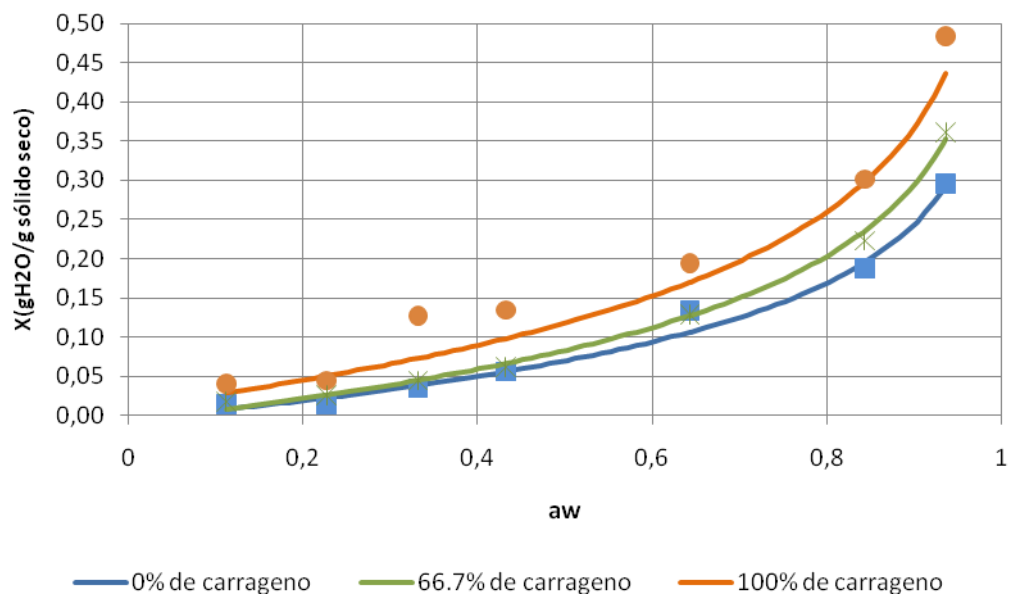


Figura 3.2-2 - Filmes de carrageno preparados ajustados pelo modelo de Smith

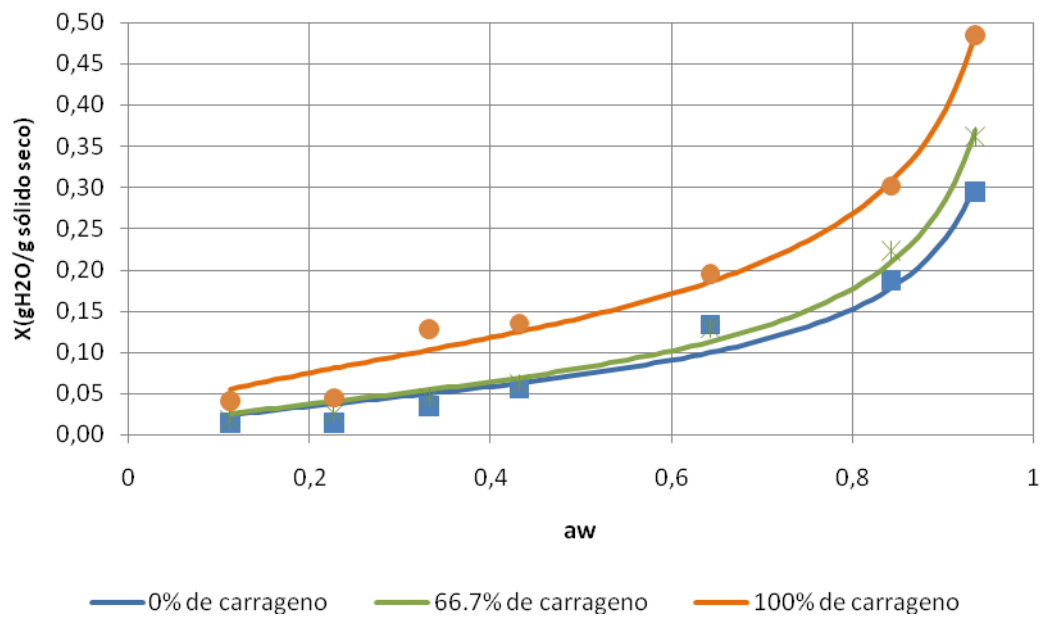


Figura 3.2-1- Filmes de carrageno preparados ajustados pelo modelo de Oswin

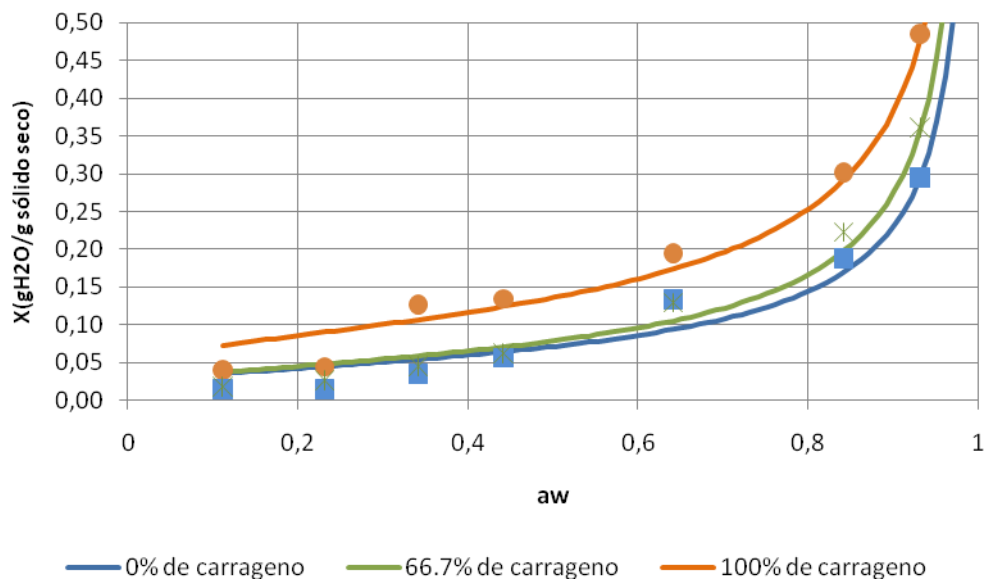


Figura 3.2-2 - Filmes de carrageno preparados ajustados pelo modelo de Hasley

3.3. Permeabilidade ao vapor de água dos filmes sem nanoargilas

Nas Figuras 3.3-1 e 3.3-2 mostram-se os resultados da permeabilidade ao vapor de água para os filmes preparados com diferentes quantidades de carrageno (0, 66,7 e 100% p/p seco de carrageno). Verifica-se que a permeabilidade ao vapor de água é maior para uma força motriz de 90%-60% quando comparado com a de 60%-30%. Esta situação deve-se à menor afinidade da água às membranas, para actividades de água mais baixas e até cerca de 60%, aumentando consideravelmente a partir deste valor, como se pode verificar através das isotérmicas de adsorção.

No geral, os polissacáridos apresentam uma grande sensibilidade à humidade relativa, como verificado nas experiências realizadas por Maftoonazad et al. (2007) com filmes de pectina/ sorbitol, por M.A. Bertuzzi et al. (2007) com filmes de amido, por A. Ghaffari et al. (2006) com filmes de pectina/chitosano/Eudragit®, por T. Karbowiak et al. (2008) com filmes de τ -carrageno ou ainda G.I. Olivas et al. (2008), com filmes de alginatos, entre muitos outros.

Verifica-se também que os filmes se tornaram mais permeáveis ao vapor de água à medida que a percentagem de carrageno aumenta. Este aumento da permeabilidade pode ser explicado pelo carácter hidrofílico mais elevado do carrageno, quando comparado com a pectina. Para ambas as forças motrizes 90%-60% e 60%-30%, situação verificada também nos ensaios realizados por V.D. Alves et al. (2007).

Nesse trabalho, o patamar foi atingido a cerca de 66,7% de carrageno. Após se ter atingido este patamar, o teor em carrageno não terá uma influência considerável na permeabilidade ao vapor de água.

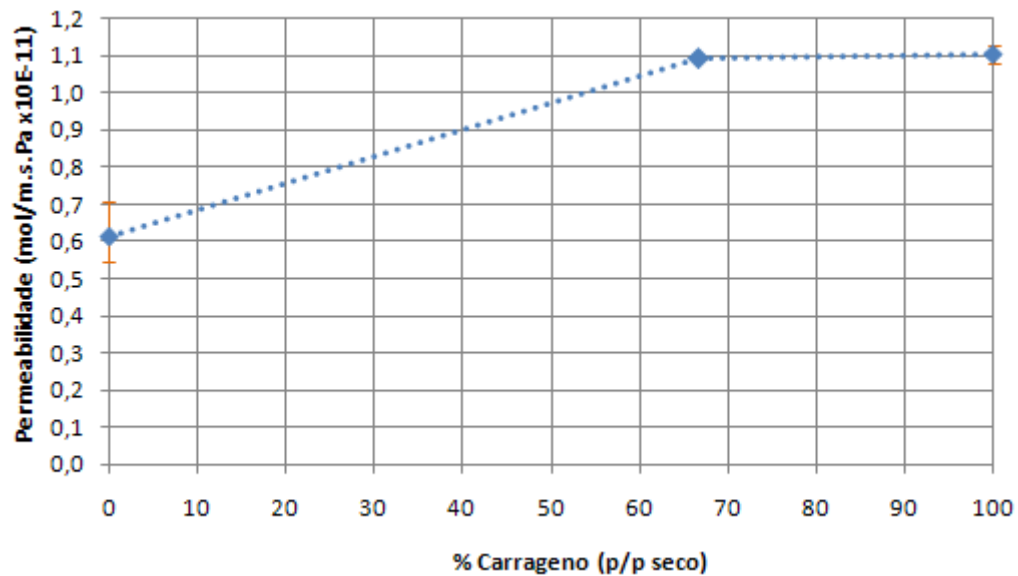


Figura 3.3-1 - Permeabilidade do vapor de água dos filmes de pectina-carrageno em função do teor de carrageno para uma força motriz 60%-30%

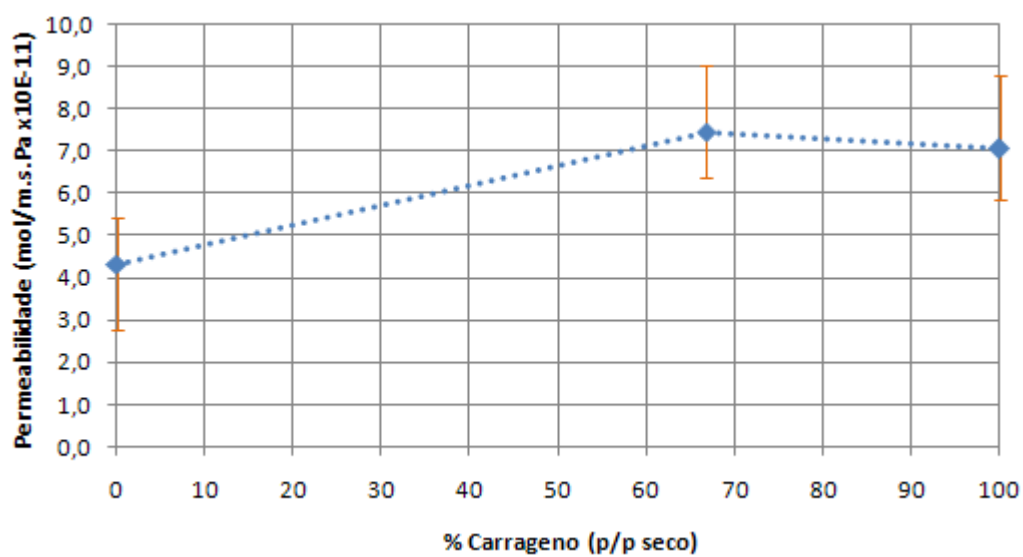


Figura 3.3-2 - Permeabilidade do vapor de água dos filmes de pectina-carrageno em função do teor de carrageno para uma força motriz 90%-60%

3.4. Características dos filmes com nanoargilas

Para a preparação dos filmes com nanoargilas seleccionou-se a mistura de 66,7% de carrageno e 33,3% de pectina (p/p seco), com base nos estudos realizados previamente por V.D.Alves et al. (2007). Nesses

estudos verificou-se que, entre as misturas testadas, essa percentagem de carrageno originava os filmes com melhores propriedades mecânicas. Nas Tabelas 3.4-1 e 3.4-2 encontram-se as características de alguns dos filmes preparados.

Tabela 3.4-1 - Características dos filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG


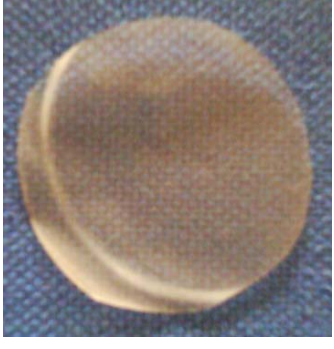


Filme	Imagem	Características
1% de MMT/INORG		Transparente Cor de laranja suave Pouco tênsil (flexível) Macio
3% de MMT/INORG		Opaco Cor de laranja suave Pouco tênsil (flexível) Áspero
20% de MMT/INORG		Opaco Cor de laranja suave Tênsil Áspero

Tabela 3.4-2 - Características dos filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG

Filme	Imagem	Características
1% de MMT/ORG		Transparente Incolor Pouco tênsil (flexível) Macio
5% de MMT/ORG		Opaco Incolor Pouco tênsil (flexível) Macio
10% de MMT/ORG		Opaco Incolor Tênsil (pouco flexível) Macio

3.5. Isotérmicas de adsorção da água dos filmes com nanoargilas

Devido a possíveis alterações climáticas determinaram-se novamente as isotérmicas de adsorção para os filmes de pectina (34.3%) e carrageno (66.7%), juntamente com os filmes contendo nanoargilas (Figuras 3.5-1 e 3.5-2). Foram ajustados os mesmos modelos e aplicados os mesmos critérios de análise da secção 3.2.

Para os filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG e pectina-carrageno-MMT/INORG o modelo que melhor se ajustou foi o de GAB, como se pode verificar através das Tabelas 3.5-2 e 3.5-3, usando os mesmos critérios indicados na secção 3.2.

Tal como previsto, a integração de nanoargilas na matriz polimérica originou uma diminuição gradual da adsorção do vapor de água à medida que o seu teor aumentou, o que pode ser explicado pela inferior capacidade de adsorver água por parte das partículas de argila. Como se verifica através das Figuras, a adsorção nos filmes com os dois tipos de nanoargilas é semelhante para os teores de 1% e 5%. Apenas é considerável a diferença entre ambos quando o teor é 20%, no qual a adsorção é inferior para as nanoargilas orgânicas.

Tabela 3.5-1 - Parâmetros dos modelos utilizados para ajustar os valores experimentais das isotérmicas para os filmes da mistura de pectina e carrageno

	% Carrageno	mm	C	k	r	P
Gab	66,7	0,2168±0,5021	2,7118±9,6458	0,7197±0.4459	0,9796	3,073
Oswin	66,7	-	0,1579±0,0123	0,3878±0.0362	0,9857	7,008
Khun	66,7	-	0,1034±0,0316	0,0239±0.0050	0,9035	4,303
Hasley	66,7	-	0,1276±0,0167	0,4655±0.0599	0,9703	7,856
Smith	66,7	-	0,0503±0,0122	0,1443±0.0091	0,9902	7,008
C&I	66,7	-	0,1133±0,0308	0,0240±0.0052	0,9004	4,194

Tabela 3.5-2 – Parâmetros dos modelos utilizados para ajustar os valores experimentais das isotérmicas para os nanocompósitos com MMT/INORG

	% MMT	mm	C	k	r	P
GAB	1	0,1214±0,0589	4,9458±6,4831	0,8262±0,0847	0,9973	0,1799
	5	0,1079±0,0347	5,9939±6,6452	0,8672±0,0508	0,9984	0,3351
	20	0,2421±0,0834	1,6639±6,5656	0,6581±0,62703	0,9849	4,071
Oswin	1		0,1378±0,0072	0,4287±0,0239	0,9950	5,168042
	5		0,1414±0,0088	0,4639±0,0278	0,9943	3,798907
	20		0,1262±0,016	0,3801±0,0593	0,9598	6,346383
Kuhn	1		0,0851±0,0248	0,0245±0,0039	0,9398	4,652
	5		0,0827±0,0256	0,0285±0,0041	0,9516	5,217
	20		0,0844±0,0298	0,0183±0,0047	0,8635	4,719
Hasley	1		0,1096±0,0114	-0,5121±0,0046	0,9857	7,205
	5		0,1114±0,0119	-0,5505±0,0466	0,9879	7,079
	20		0,1028±0,0182	-0,4538±0,0081	0,9437	7,990
Smith	1		0,1096±0,0114	-0,558±0,0463	0,9857	7,205
	5		0,1114±0,0119	-0,5505±0,046	0,9879	7,079
	20		0,1028±0,0182	-4,538±0,081	0,9437	7,990
C&I	1		0,0951±0,0243	0,0246±0,0040	0,9374	4,561
	5		0,0944±0,0251	0,0286±0,0042	0,9495	5,152
	20		0,0920±0,0289	0,0184±0,0048	0,8604	4,644

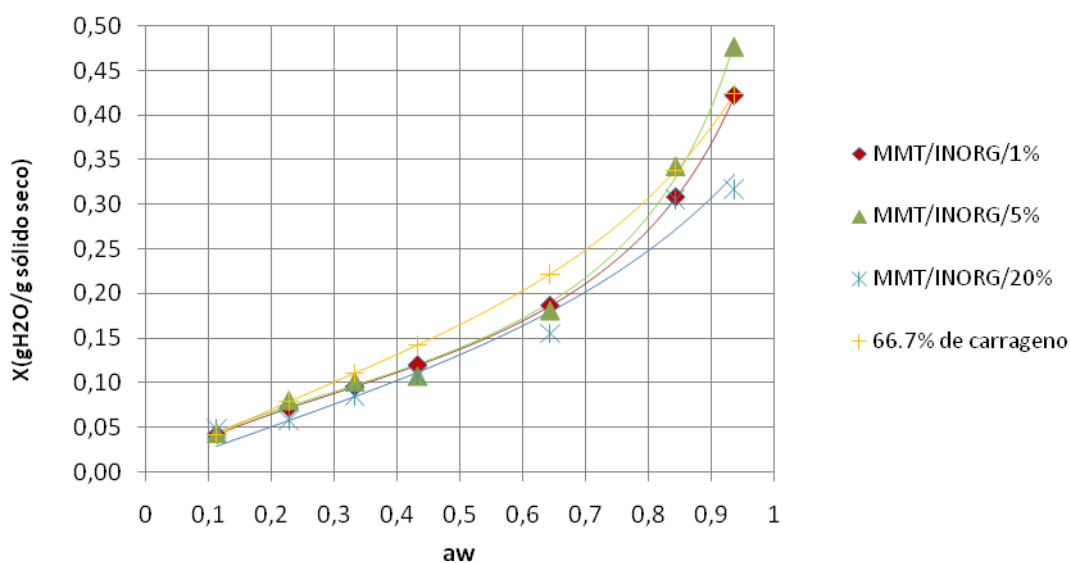


Figura 3.5-1 - Filmes de nanocompósitos com MMT/INORG preparados ajustados pelo modelo de GAB

Tabela 3.5-3 – Parâmetros dos modelos utilizados para ajustar os valores experimentais das isotérmicas para os nanocompósitos com MMT/ORG

	% MMT	mm	C	k	r	P
GAB	1	0,0928±0,0322	15,6832±31,0257	0,8547±0,0619	0,9747	1,917
	5	0,1363±0,2134	4,1123±14,1592	0,7883±0,2912	0,9794	5,265
	20	0,1216±0,1532	3,2946±8,2084	0,7863±0,2269	0,9898	5,648
Oswin	1		0,1329±0,0172	0,4076±0,0594	0,9631	0,263
	5		0,1357±0,0171	0,3991±0,0581	0,9643	3,813
	20		0,1138±0,0122	0,4139±0,0494	0,9764	4,770
Kuhn	1		0,0869±0,0278	0,0216±0,0044	0,9079	4,075
	5		0,0888±0,0304	0,0213±0,0048	0,8898	4,645
	20		0,0723±0,0246	0,0190±0,0039	0,9067	4,989
Hasley	1		0,1074±0,0174	-0,4854±0,0734	0,9579	4,274
	5		0,1099±0,0185	-0,4756±0,0767	0,9536	6,637
	20		0,0915±0,0140	-0,4929±0,0690	0,9656	7,441
Smith	1		0,1074±0,0174	-0,4854±0,0734	0,9579	4,274
	5		0,1099±0,0185	-0,4756±0,0767	0,9536	6,637
	20		0,0915±0,0140	-0,4929±0,0690	0,9656	7,441
C&I	1		0,0957±0,0270	0,0217±0,0045	0,9059	4,080
	5		0,0975±0,0296	0,0214±0,0049	0,8873	4,605
	20		0,08016±0,0239	0,01911±0,0040	0,9041	4,932

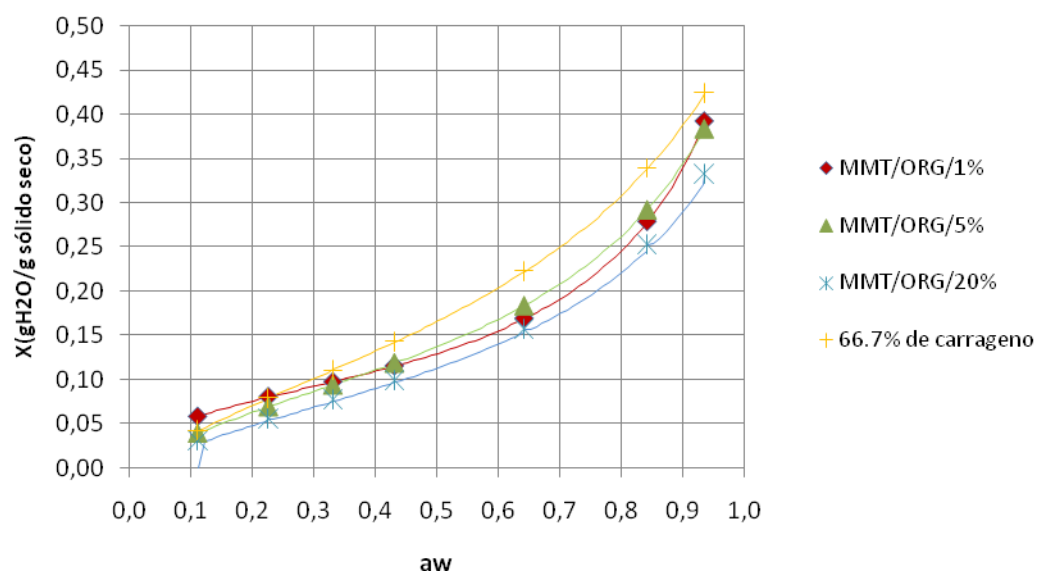


Figura 3.5-2 - Filmes de nanocompósitos com MMT/ORG preparados ajustados pelo modelo de GAB

3.6. Permeabilidade ao vapor de água dos filmes com nanoargilas

Nas Figuras 3.6-1 e 3.6-2 apresenta-se a variação da permeabilidade ao vapor de água em função do conteúdo das nanoargilas inorgânicas e orgânicas para duas forças motrizes diferentes, respectivamente 60-30% e 90-60%. No primeiro caso a permeabilidade decresceu cerca de 5% a 1% de MMT/INORG, havendo uma diminuição muito menos significativa a partir desse valor, e cerca de 3% com 5% de MMT/ORG, mantendo-se a partir daqui praticamente constante.

Para a força motriz de 90-60% observou-se uma diminuição mais acentuada da permeabilidade. Esta decresceu cerca de 60% aos 10% de MMT/INORG, e cerca de 70% aos 3% de MMT/ORG, em relação ao valor inicial, estabilizando a partir daí, com valores próximos. Para este último caso, a quantidade de nanoargila necessária para causar uma diminuição considerável da permeabilidade é muito mais baixa quando se utilizou nanoargilas orgânicas. Esta situação pode estar relacionada com o facto de as nanoargilas modificadas organicamente possuírem na sua estrutura cadeias hidrofóbicas que dificultam a difusão do vapor de água na membrana e/ou que ajudam no processo de exfoliação.

Comparando os resultados para as duas forças motrizes, a permeabilidade dos polímeros com nanoargilas com cadeias orgânicas é ligeiramente superior à dos polímeros com nanoargilas inorgânicas para a força motriz mais baixa. No caso da força motriz mais elevada, é com as argilas modificadas que se obtêm permeabilidades mais baixas. Este facto pode ser devido ao efeito de se ter uma menor quantidade de água presente na matriz polimérica quando exposta à força motriz de 60-30%. Por outro lado, é preciso ter em conta que o grau de integração das partículas de argila, e a sua orientação na matriz polimérica, são também factores determinantes. Apesar do procedimento de preparação das amostras ter sido muito semelhante, poderão ter ocorrido algumas variações no grau de integração e na orientação das partículas, entre os dois conjuntos de amostras.

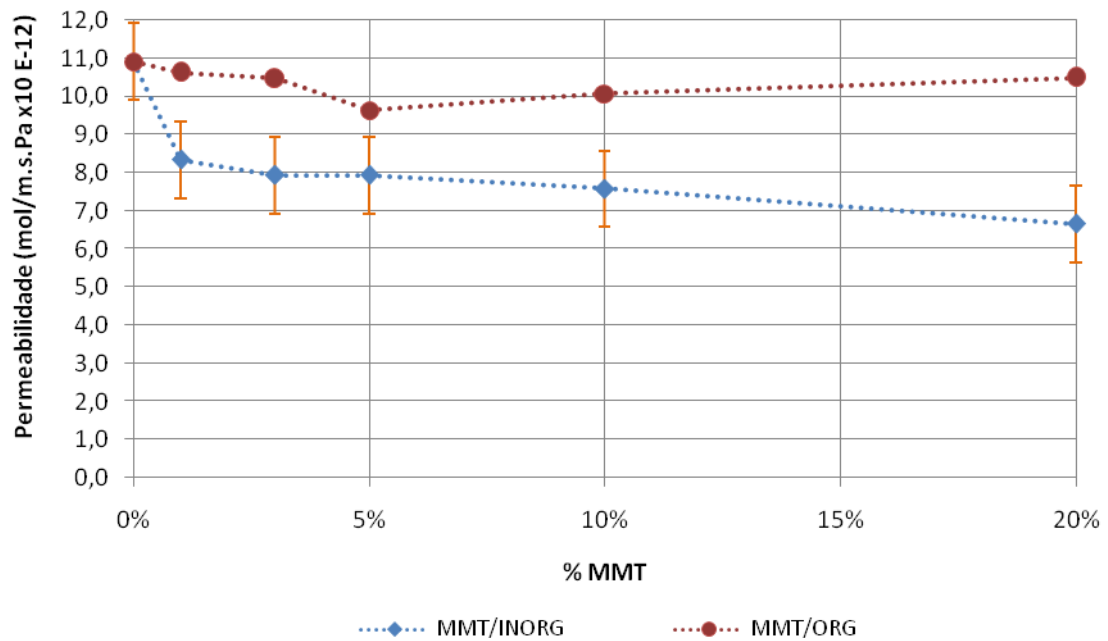


Figura 3.6-1 - Permeabilidade do vapor de água dos filmes de pectina-carrageno-MMT em função do teor de MMT para uma força motriz 60%-30%

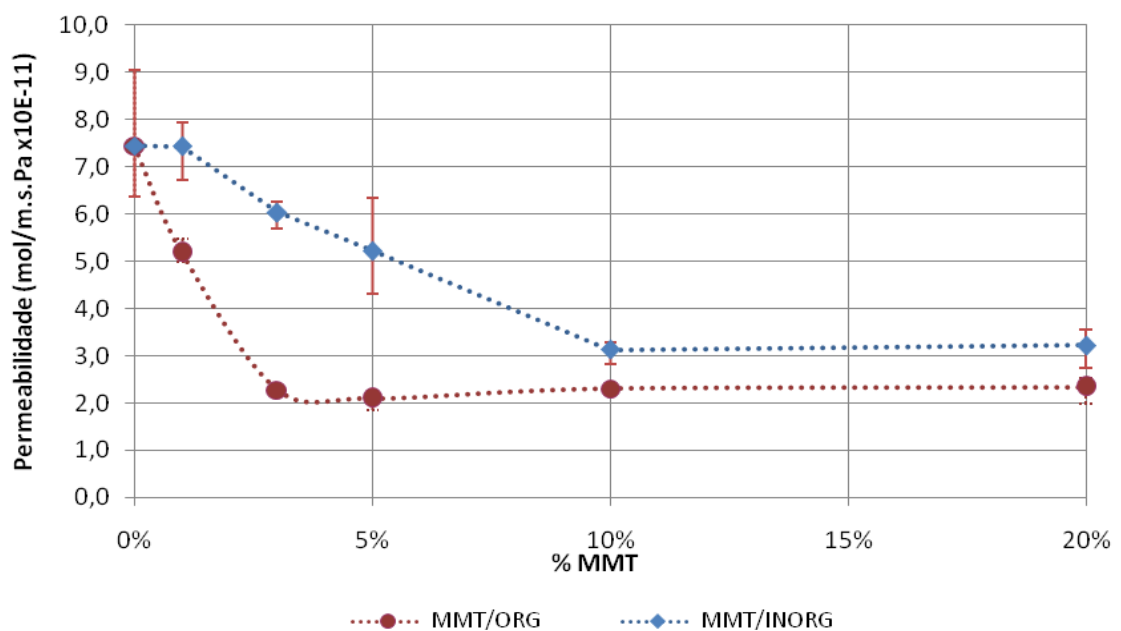


Figura 3.6-2 - Permeabilidade do vapor de água dos filmes de pectina-carrageno-MMT em função do teor de MMT para uma força motriz 90%-60%

A análise do transporte do vapor de água não se deverá centrar no coeficiente de adsorção, já que, como se verificou na secção 3.5, a adsorção pouco difere entre os dois tipos de nanoargilas e para as diferentes quantidades destas nos filmes. Ir-se-á, explorar com maior detalhe este fenómeno no capítulo seguinte, no qual se discutirá também qual dos dois factores, adsorção ou difusão, terá maior impacto na permeabilidade ao vapor de água para os filmes analisados.

3.7. Efeito da dispersão das nanoargilas

No caso dos filmes de pectina-carrageno, o aumento da actividade da água causa alterações estruturais no filme hidrofílico, levando a um aumento da adsorção de moléculas de água em sítios activos e, consequentemente, ao aumento da permeabilidade. No entanto, como se verificou nos capítulos 3.5 e 3.6, a presença de nanoargilas na sua matriz faz decrescer a permeabilidade ao vapor de água, limitando quer a quantidade de água adsorvida, quer a quantidade de água difundida. As nanoargilas induzem um carácter tortuoso na matriz do filme, diminuindo o coeficiente de difusão das moléculas de água. Este fenómeno está relacionado com a maior ou menor dispersão e exfoliação das nanoargilas. De acordo com o grupo de investigação de G. Gorrasi et al. (Polymer 44, 2003), os microcompósitos e os nanocompósitos intercalados apresentam parâmetros de difusão idênticos aos polímeros puros, na medida em que as moléculas de água poderão não se encontrar imobilizadas, podendo saltar de um sítio activo para outro. Os nanocompósitos exfoliados por outro lado, apresentam valores muito mais baixos, já que as suas camadas se encontram distribuídas de forma desordenada pela matriz do polímero, constituindo efectivamente uma barreira à passagem de moléculas de água.

Através dos resultados experimentais da permeabilidade e das equações 9 e 10 determinaram-se os coeficientes de adsorção para as membranas testadas, os quais se encontram na Tabela 3.7-1. A sua determinação é importante na medida em que, como foi verificado no capítulo anterior, a permeabilidade varia de acordo com as condições de humidade, e consequentemente também o coeficiente de difusão (equação 7).

As Figuras 3.7-1 e 3.7-2, representam a variação dos coeficientes de difusão e adsorção respectivamente, em função do tipo e percentagem de MMT integrada na matriz de pectina-carrageno, para actividades de água até 0.6, e as Figuras 3.7-3 e 3.7-4, representam a mesma variação mas para actividades de água superiores a 0.6. Através da sua observação verificam-se diferentes cenários quando se varia a força motriz, podendo mesmo afirmar-se que se podem distinguir dois comportamentos diferentes, em cada uma destas situações.

Numa análise geral aos resultados constata-se que para toda a gama de actividades de água o coeficiente de adsorção diminui linearmente e de forma semelhante com o aumento do teor de ambos os tipos de nanoargilas nos filmes. Assim, é importante uma análise detalhada do coeficiente de difusão em ambas as situações.

Para actividades de água mais baixas a diminuição da permeabilidade ao vapor de água deve-se à diminuição de ambos os coeficientes, adsorção e difusão. No entanto, para actividades de água superiores da 0.6, a diminuição da difusão é muito mais significativa.

A actividades de água inferiores a 0,6 o coeficiente de difusão diminui com a introdução de 1% de MMT/INORG, estabilizando a partir deste valor. Esta diminuição não é significativa em relação à do coeficiente de adsorção e por isso a diminuição da permeabilidade até 1% de MMT é devida a ambos os coeficientes. Mais se constata, que apesar da diminuição do coeficiente de difusão, este não atinge valores muito mais baixos do que os filmes sem nanoargilas e, por isso, a sua estrutura deverá encontrar-se apenas intercalada. Quanto aos filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG observou-se que o coeficiente de difusão se manteve constante em relação ao polímero puro. Este comportamento não era esperado na medida em que deveria ter diminuído ou pelo menos estabilizado, como aconteceu no caso anterior. Esta situação deve-se ao facto de não se ter conseguido uma estrutura intercalada ou exfoliada, apenas um microcompósito, no qual as camadas de MMT/ORG ofereceram uma fraca barreira à passagem das moléculas de água através da estrutura polimérica. Como consequência, o valor da permeabilidade manteve-se constante relativamente aos filmes de polímero puro.

Para actividades de água superiores 0,6 verifica-se uma diminuição significativa do coeficiente de difusão para ambos os nanocompósitos, tendo diminuído mais rapidamente e atingido valores mais baixos no caso dos filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG. Assim, é natural que a permeabilidade tenha sofrido uma diminuição acentuada para esse nanocompósito e a um teor de MMT mais baixo. O grau de diminuição do coeficiente de difusão é bastante superior ao do coeficiente de adsorção, e por isso a diminuição da permeabilidade deve-se essencialmente a este factor. A mistura do polímero com a nanoargila terá originado uma estrutura mais intercalada ou mesmo exfoliada, dificultando o transporte das moléculas do vapor de água pela matriz do polímero. Ambos os nanocompósitos apresentam um ligeiro aumento do coeficiente de difusão quando o teor em nanoargilas é 20%. Este aumento, pode dever-se à criação de zonas na matriz polimérica onde a difusão é mais acentuada, que compensam o aumento da tortuosidade provocado pela maior concentração de partículas.

Tabela 3.7-1 – Coeficientes de adsorção e difusão dos filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG e pectina-carrageno-MMT/ORG várias actividades de água

a_w	Filme	Permeabilidade (10^{-11} mol.m/m ² .s.Pa)	D (10^{-12} m ² /s)	S (mol/(m ³ Pa))
0,3-0,6	PC	1,09	1,23	8,88
	CI1%	0,83	0,95	8,82
	CI3%	0,79	0,91	8,70
	CI5%	0,79	0,92	8,60
	CI10%	0,76	0,92	8,22
	CI20%	0,67	0,94	7,02
	CO1%	1,06	1,21	8,81
	CO3%	1,05	1,21	8,68
	CO5%	0,96	1,13	8,52
	CO10%	1,01	1,24	8,14
	CO20%	1,05	1,47	7,13
0,6-0,9	PC	7,45	3,37	22,03
	CI1%	7,44	3,39	21,89
	CI3%	6,03	2,79	21,58
	CI5%	5,22	2,44	21,32
	CI10%	3,13	1,53	20,39
	CI20%	3,22	1,85	17,42
	CO1%	5,18	2,37	21,85
	CO3%	2,28	1,05	21,53
	CO5%	2,10	0,99	21,14
	CO10%	2,30	1,14	20,20
	CO20%	2,34	1,32	17,68

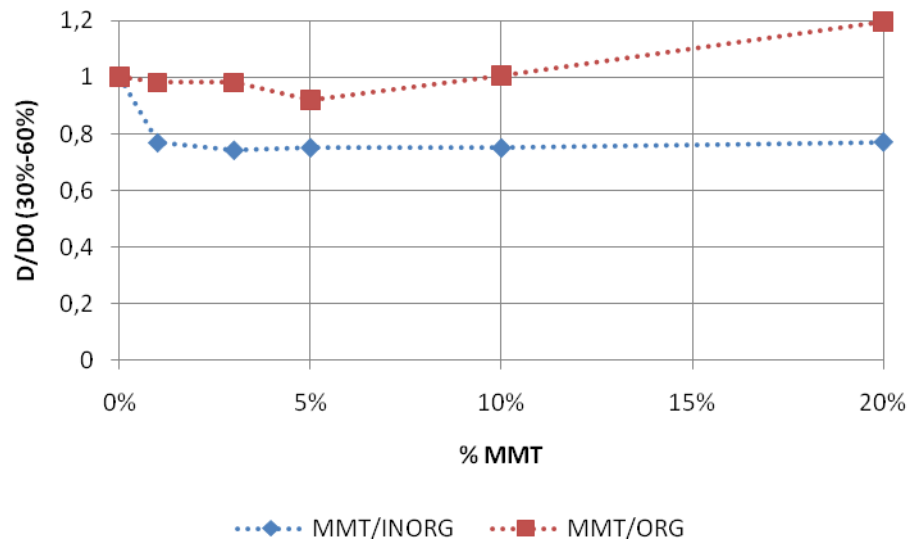


Figura 3.7-1 – Coeficiente de difusão em função do teor de MMT para actividades de água entre 30% e 60% (valores normalizados)

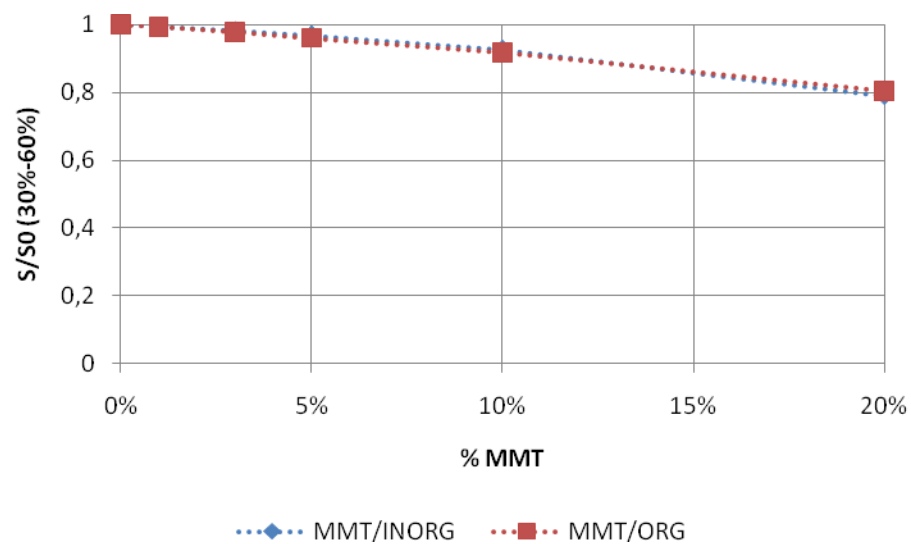


Figura 3.7-2 – Coeficiente de adsorção em função do teor de MMT para actividades de água entre 30% e 60% (valores normalizados)

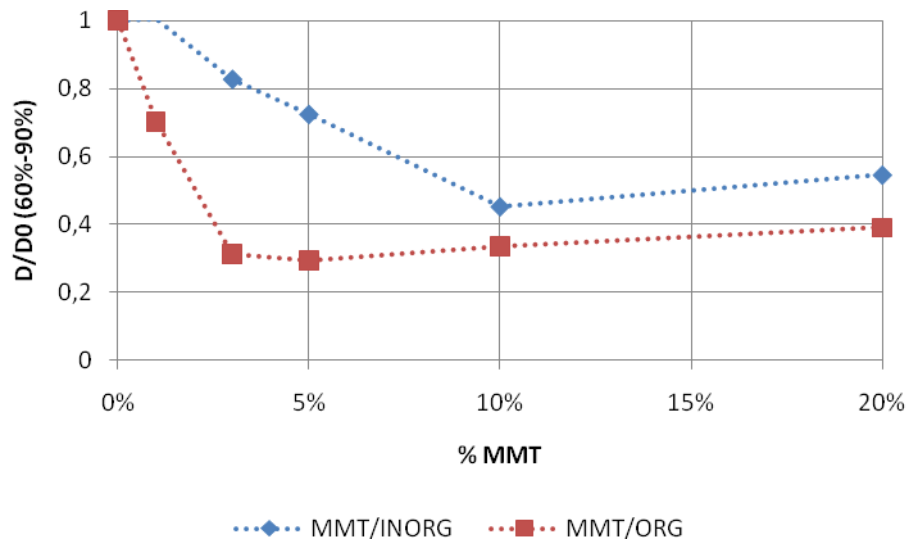


Figura 3.7-3 – Coeficiente de difusão em função do teor de MMT para actividades de água entre 60% e 90% (valores normalizados)

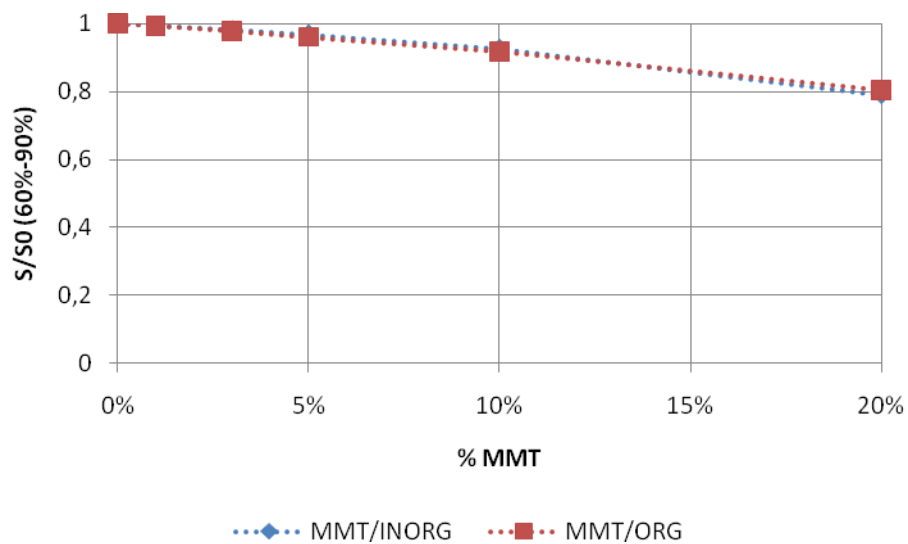


Figura 3.7-4 – Coeficiente de adsorção em função do teor de MMT para actividades de água entre 60% e 90% (valores normalizados)

3.8. Permeabilidade ao CO₂

Como referido anteriormente, as condições de humidade condicionam a quantidade de água adsorvida pelo filme e, por conseguinte, a permeação gasosa. A permeabilidade a gases deste tipo de filmes aumenta abruptamente com o aumento do grau de hidratação da matriz polimérica. Na Tabela 3.8-1 apresenta-se a quantidade de água na membrana no início da experiência e a perda de água ocorrida em cada amostra, no decorrer das experiências. Apesar das membranas terem sido previamente equilibradas a 90% de HR, a sua percentagem de água no início variou entre 32.9 e 67.8%.

Tabela 3.8-1 – Grau de hidratação dos filmes testados na permeabilidade ao CO₂

Filme	Teor de água inicial (%)	Perda de água (%)
Pectina-Carrageno	53,7	4,1
Pectina-Carrageno-MMT/INORG/1%	45,7	7,2
Pectina-Carrageno-MMT/INORG/3%	60,0	1,3
Pectina-Carrageno-MMT/INORG/5%	32,9	3,5
Pectina-Carrageno-MMT/INORG/10%	28,9	1,9
Pectina-Carrageno-MMT/ORG/1%	67,8	2,4
Pectina-Carrageno-MMT/ORG/3%	38,3	4,0
Pectina-Carrageno-MMT/ORG/5%	41,6	1,4
Pectina-Carrageno-MMT/ORG/10%	36,1	1,8

Na Figura apresentada de seguida mostram-se os valores da permeabilidade ao CO₂ em função do teor de nanoargilas inorgânicas e orgânicas. No caso dos filmes pectina-carrageno-MMT/INORG a permeabilidade diminuiu consideravelmente, não se verificando uma estabilização da mesma para as percentagens de nanoargilas estudadas. Relativamente aos filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG observam-se valores de permeabilidade semelhantes aos de pectina-carrageno-MMT/INORG, em contraste com o que aconteceu nos ensaios de permeabilidade à água para a força motriz 90-60%. A explicação pode estar nas diferenças do teor de água nos filmes de ensaio para ensaio. Na maior parte das experiências, a quantidade de água nos filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG é superior, que pode ter compensado a diminuição da permeabilidade provocada pelas partículas de argila.

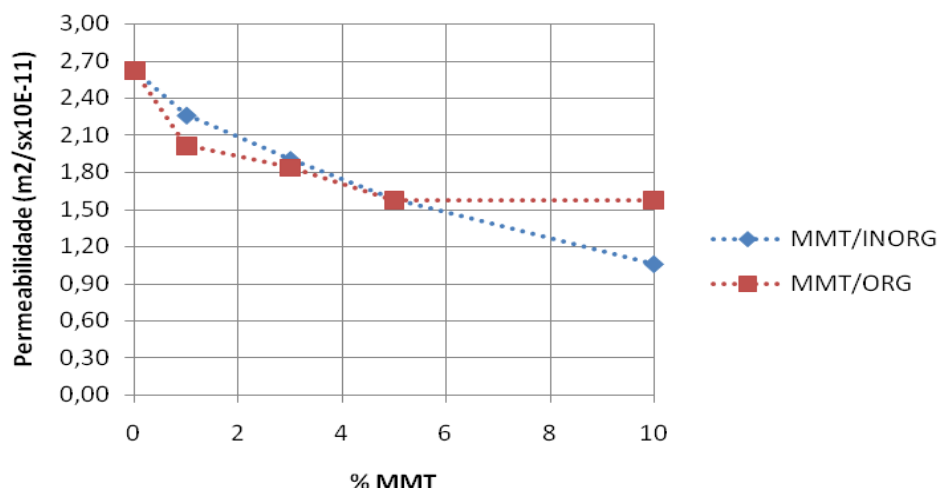


Figura 3.8-1 - Permeabilidade do CO₂ em função do teor de nanoargilas inorgânicas e orgânicas para uma força motriz 90-60%

3.9. Modelação da permeabilidade

Verificou-se que, principalmente para actividades de água elevadas, as nanoargilas orgânicas são mais eficazes quando comparadas com as nanoargilas inorgânicas, bastando uma percentagem inferior a 5% em peso, para diminuir consideravelmente a permeabilidade ao vapor de água. Os resultados levam também a crer, que mesmo que os filmes com nanoargilas cuja estrutura não se encontre totalmente exfoliada, a permeabilidade ao vapor de água diminui significativamente. Várias experiências realizadas para outros polímeros mostram a eficácia da integração de nanoargilas nos filmes como é o caso do amido (Stewart A McGlashan e Peter J Halley et al, 2003; Maurizio Avella et al., 2005; Piyaporn Kampeerapappum et al., 2007), da policaprolactona (Guiliana Garrosi et al., 2003) e do chitosano (S.F.Wang et al., 2005), entre muitos outros.

A lei de Fick é bastante utilizada para descrever o fenómeno de transporte para vários sistemas. Contudo, em sistemas muito complexos, como é o caso dos nanocompósitos, apresenta limitações. Como foi discutido nos capítulos anteriores, a tortuosidade é a principal causa da diminuição da difusão e da permeabilidade em nanocompósitos, e portanto, reduzir o transporte de massa nestes sistemas ao caudal G e à diferença da pressão ΔP entre uma face e outra de uma membrana com uma determinada espessura d , pode não ser a melhor abordagem. É importante criar modelos de investigação da

morfologia e da dinâmica do movimento das moléculas de gás/líquido nos nanocompósitos de forma a se compreender o melhor possível o seu comportamento.

Numa modelação vários factores poderão ser considerados, mas uma boa simplificação será baseá-la na típica nanoestrutura das nanoargilas. Vários modelos baseados em considerações geométricas têm vindo a ser desenvolvidos de forma a se definir a tortuosidade em função da forma das camadas de nanoargila e da sua concentração no polímero. A maioria destes modelos foi desenvolvida para sistemas diluídos e semi-diluídos e consideram que as camadas de nanoargilas se encontram monodispersas. As equações propostas estão adaptadas apenas para estruturas exfoliadas. Se a dispersão das camadas de sílica é mais complexa, co-existindo quer estruturas exfoliadas quer estruturas intercaladas, então esses modelos poderão não descrever correctamente o seu comportamento. Assim, outros modelos que consideram polidispersão foram propostos. Estes modelos têm em conta a dimensão da distribuição das camadas impermeáveis considerando variações de largura e espessura. Na literatura também se faz referência ao facto da impermeabilidade das camadas de nanoargilas estar relacionada com a sua cristalinidade. Assim, qualquer alteração deste factor também deverá ser tido em conta. Neste capítulo ir-se-á analisar alguns dos modelos existentes, e estabelecer-se-á uma comparação com os valores da permeabilidade obtidas experimentalmente.

3.9.1. Modelos de tortuosidade

A permeabilidade de nanocompósitos está dependente do grau de intercalação ou exfoliação e da dispersão das camadas de *MMT* através da matriz polimérica. É portanto função da razão geométrica L/W , em que L é o comprimento e W é a espessura das camadas, da orientação (θ), da fracção volumétrica (ϕ), do espaço entre duas camadas ζ , entre outros. Focando-se apenas factores geométricos a permeabilidade do compósito (K_c) será dada por:

$$k_c = \frac{G.d}{\Delta P} f\left(\frac{L}{W}, \frac{L}{\zeta}, \phi, \theta\right) = k_p f\left(\frac{L}{W}, \frac{L}{\zeta}, \phi, \theta\right) \quad \text{Equação 15}$$

Em que,

k_p , representa a permeabilidade da matriz polimérica;

f , representa uma função de quatro parâmetros L/W , L/ζ , ϕ e θ .

Com base nas equações 11 e 12 vários modelos foram propostos para descrever a influência da tortuosidade e da dispersão das camadas de nanoargila na matriz polimérica na permeabilidade. Alguns desses modelos encontram-se na Tabela 3.9-1.

O modelo de Nielsen é um modelo bi-dimensional que assume como ideal, que as partículas de MMT se encontram totalmente exfoliadas e uniformemente dispersas com uma orientação preferencial ($\theta=0^\circ$) na matriz polimérica, e só se adequa a regimes diluídos (Figura 3.9-1). Os restantes modelos são tridimensionais, porém partem de diferentes pressupostos. Os modelos propostos por Cussler e seu grupo de investigadores têm em conta a dispersão (desde camadas monodispersas até camadas polidispersas), e deram ênfase ao factor $\sigma\phi$ colocando-o ao quadrado, introduzindo ainda o parâmetro geométrico μ que depende dos detalhes de exfoliação e da sua distribuição espacial e, no caso de $L/W\phi \gg 1$ então $\mu = \frac{\pi^2}{16\ln^2(L/W)}$. Gusev e Lusti consideraram a dispersão sob a forma de discos, e que esta ocorre aleatoriamente e a um factor exponencial de $\sigma\phi$.

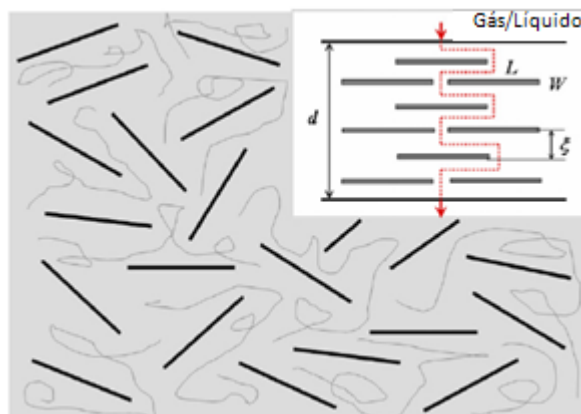


Figura 3.9-1 – Representação esquemática de um nanocompósito exfoliado segundo a idealidade do modelo de Nielsen

Tabela 3.9-1 – Descrição dos diferentes modelos baseados na dispersão de camadas de nanoargilas numa matriz permeável (considera-se que a orientação das camadas é a óptima) (Tabela adaptada de E. Picard et al., 2007)

Modelo	Geometria	Tipo de dispersão	Razão geométrica, σ	Tortuosidade, τ
Nielsen	Bandas de espessura infinita com largura W e comprimento L	Disposição regular	L/W	$1 + \frac{\sigma}{2}\phi$ Equação 16
Cussler1	Bandas de espessura infinita com largura W e comprimento L	Disposição regular	L/W	$1 + \frac{\mu(\sigma\phi)^2}{4(1-\phi)}$, com $\mu = 1$ Equação 17
Cussler2	Bandas de espessura infinita com largura W e comprimento L	Considera que dois percursos alinhados e desalinhados têm igual probabilidade	L/W	$1 + \frac{\mu(\sigma\phi)^2}{4(1-\phi)}$, com $\mu = 1/2$ Equação 18
Cussler e Lape	Bandas de espessura infinita com largura W e comprimento L	Disposição aleatória	L/W	$1 + \left(\frac{\sigma\phi}{3}\right)^2$ Equação 19
Cussler3	Disposição regular com camadas hexagonais perfeitas	Desalinhamento aleatório de camadas hexagonais sucessivas	L/W	$1 + \frac{\mu(\sigma\phi)^2}{4(1-\phi)}$, com $\mu = 2/27$ Equação 20
Gusev e Lusti	Disco com diâmetro D e espessura W	Dispersão aleatória sem sobreposição de discos	D/W	$\exp\left(\frac{\sigma\phi}{3.47}\right)^{0.71}$ Equação 21

3.9.1.1. Modelos de tortuosidade para a permeabilidade ao vapor de água

Realizou-se o ajuste dos dados experimentais aos modelos de tortuosidade, e calculou-se os valores de σ . Estes parâmetros encontram-se na Tabela 3.9-2. Numa primeira análise constata-se que os modelos não se ajustam na totalidade, afastando-se dos resultados experimentais quando a fracção volumétrica é mais elevada. Numa segunda análise, verifica-se que os valores de σ calculados através dos modelos estão abaixo dos referidos pelo fabricante para uma exfoliação completa (entre 200 e 1000). No entanto, são idênticos aos calculados e referidos na literatura (entre 18 e 164) para diferentes nanocompósitos que integram nanoargilas de montmorilonite inorgânicas e orgânicas (Picard et al, 2007).

Verifica-se também que as razões geométricas dos filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG são inferiores às dos filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG. Este facto era esperado, dado que as cadeias orgânicas presentes nas argilas organicamente modificadas ajudam a separar as várias camadas favorecendo o processo de exfoliação.

A análise dos ajustes dos vários modelos aos resultados experimentais foi efectuada tendo em conta o coeficiente de correlação (r^2) e a soma dos quadrados dos desvios (RSS), dada por $RSS = \sum (k_{calc} - k)^2$, onde k_{calc} é a permeabilidade relativa calculada pelo modelo e k a permeabilidade obtida experimentalmente.. Para o caso dos filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG o melhor modelo foi o de Cussler e Lape, seguido do modelo de Gusev e Lusti. Para os filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG o melhor modelo foi o de Nielsen, e seguidamente o de Cussler e Lape. Os ajustes a estes modelos encontram-se representados nas Figuras 3.9-2, 3.9-3, 3.9-4 e 3.9-5 respectivamente. Os restantes ajustes são apresentados no Anexo III.

Tabela 3.9-2 – Razões geométricas σ calculadas por ajuste da permeabilidade ao vapor de água (força motriz 90-60%) aos modelos de tortuosidade

MMT/INORG			
Modelo	σ	r^2	RSS
Nielsen	28,8±4,2	0,9946	0,2929
Cussler1	33,8±17,5	0,9777	0,2070
Cussler2	47,8±9,0	0,9778	0,2070
Cussler e Lape	18,4±2,6	0,9937	0,1131
Cussler3	124,3±23,3	0,9778	0,2071
Gusev e Lusti	50,0±7,5	0,9912	0,1349
MMT/ORG			
Modelo	σ	R^2	RSS
Nielsen	112,8±84,4	0,9590	0,0745
Cussler1	114,7±37,0	0,8960	0,2865
Cussler2	162,1±52,3	0,8960	0,1915
Cussler e Lape	65,4±51,8	0,9390	0,1109
Cussler3	421,5±136,1	0,8960	0,1915
Gusev e Lusti	171,4±55,8	0,9083	0,1688

Filmes pectina-carrageno-MMT/INORG

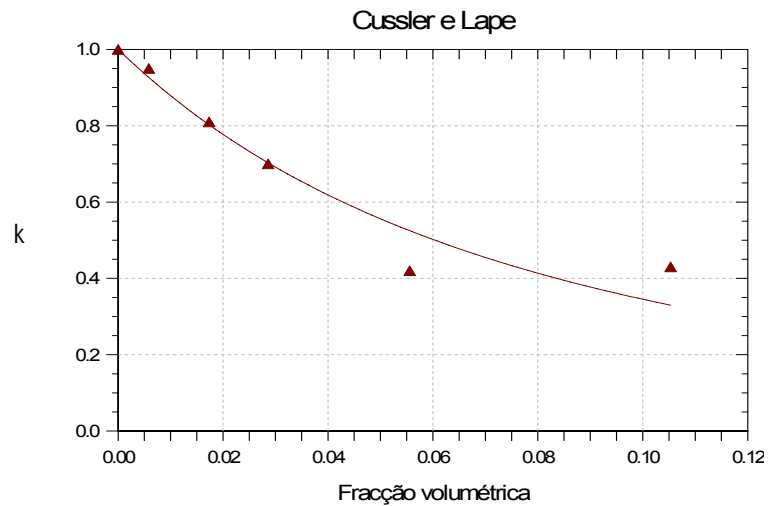


Figura 3.9-2 – Ajuste do modelo de Cussler e Lape à permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG (valores normalizados)

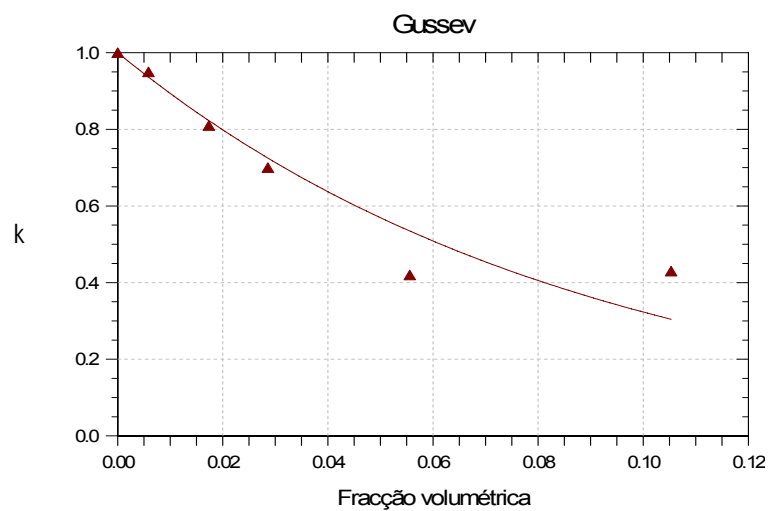


Figura 3.9-3 - Ajuste do modelo de Gusev e Lusti à permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG (valores normalizados)

Filmes pectina-carrageno-MMT/ORG

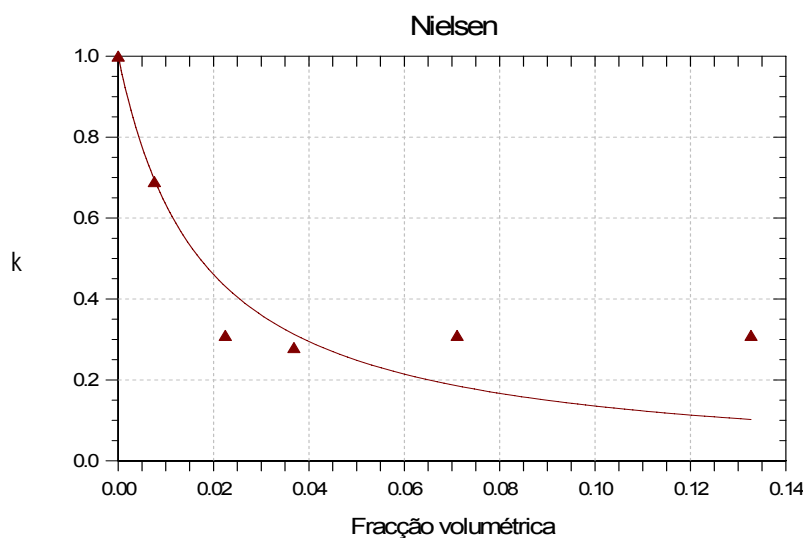


Figura 3.9-4 - Ajuste do modelo de Nielsen à permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG (valores normalizados)

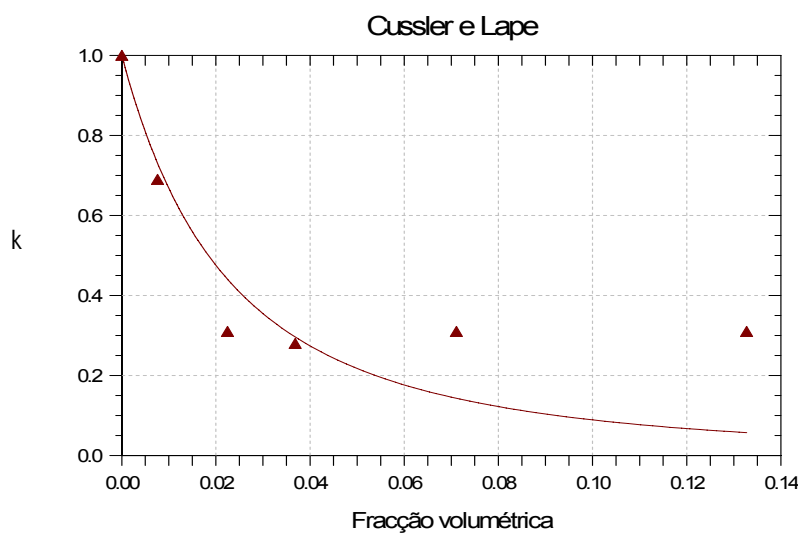


Figura 3.9-5 - Ajuste do modelo de Cussler e Lape à permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG (valores normalizados).

3.9.1.2. Modelos de tortuosidade para a permeabilidade ao CO₂

Os valores de σ estimados para os filmes utilizados para o estudo da permeabilidade ao CO₂, encontram-se na Tabela 3.9-3. Tal como se verificou na secção anterior, os valores de σ encontram-se abaixo dos referidos pelo fabricante para uma exfoliação completa (entre 200 e 1000), contudo estão próximos dos calculados e referidos na literatura (entre 18 e 164) para nanocompósitos semelhantes (Picard et al, 2007).

Não se observam diferenças consideráveis entre os valores de σ obtidos para os filmes com nanoargilas inorgânicas e organicamente modificadas. Este facto era esperado pois como se constatou no capítulo 3.8, nos ensaios realizados os filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG e pectina-carrageno-MMT/ORG apresentaram permeabilidades idênticas ao CO₂ para as percentagens de nanoargilas testadas. Os valores de σ devem ser analisados tendo em conta que houve um parâmetro adicional, a quantidade de água na membrana, que não foi mantido constante, com influência directa na permeabilidade.

Realizando uma análise aos ajustes dos vários modelos tendo em conta o coeficiente de correlação r^2 a soma dos quadrados dos desvios (RSS), verifica-se que no caso dos filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG o melhor modelo foi o de Cussler e Lape, seguido do modelo de Gusev e Lusti. Para os filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG o melhor modelo foi o de Cussler e Lape, e seguidamente o de Cussler2. Os ajustes a estes modelos encontram-se representados nas Figuras 3.9-6, 3.9-7, 3.9-8 e 3.9-9 respectivamente. Os restantes ajustes poderão ser verificados no Anexo III.

Tabela 3.9-3– Razões geométricas σ calculadas por ajuste da permeabilidade ao CO₂ aos modelos de tortuosidade.

MMT/INORG			
Modelo	σ	R ²	RSS
Nielsen	44,9± 1,8	0,9996	0,2468
Cussler1	51,1±7,0	0,9883	0,3102
Cussler2	72,3±9,8	0,9883	0,2496
Cussler e Lape	28,9±1,0	0,9996	0,00094
Cussler3	187,9±25,5	0,9883	0,0327
Gusev e Lusti	80,3±4,1	0,9990	0,0931
MMT/ORG			
Modelo	σ	R ²	RSS
Nielsen	26,8±7,0	0,9866	0,4009
Cussler1	29,8±8,7	0,9553	0,1255
Cussler2	72,3±9,8	0,9883	0,1461
Cussler e Lape	17,0±4,5	0,9838	0,0452
Cussler3	109,6±32,0	0,9553	0,6089
Gusev e Lusti	47,1±12,5	0,9807	0,4547

Filmes pectina-carrageno-MMT/INORG

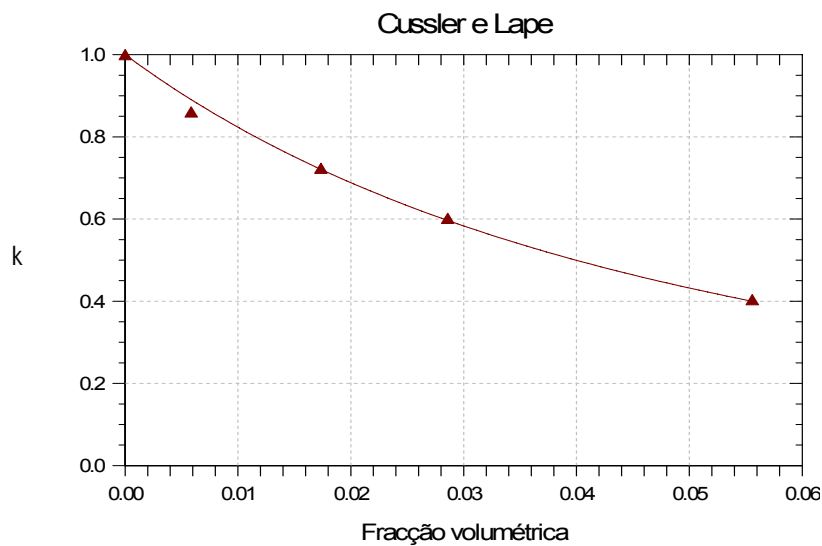


Figura 3.9-6 - Ajuste do modelo de Cussler e Lape à permeabilidade ao CO₂ obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG (valores normalizados)

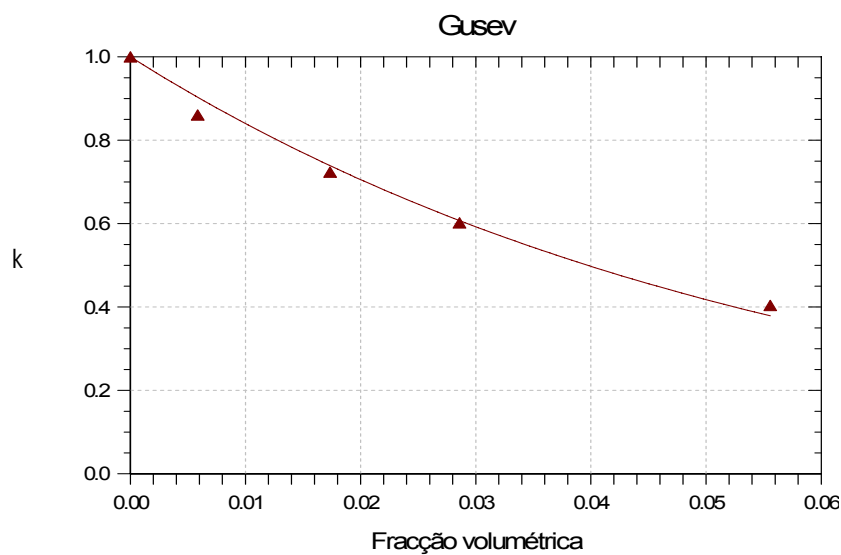


Figura 3.9-7 - Ajuste do modelo Gusev e Lusti à permeabilidade ao CO₂ obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG (valores normalizados).

Filmes pectina-carrageno-MMT/ORG

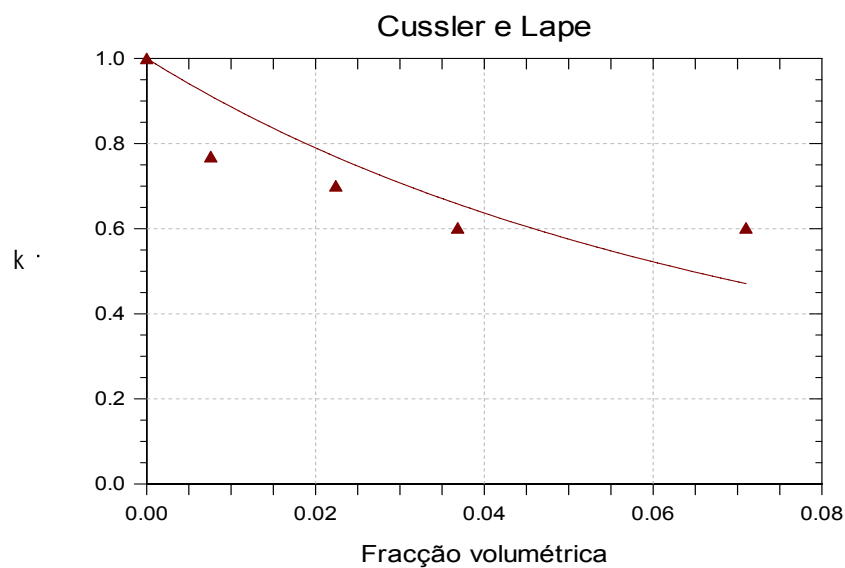


Figura 3.9-8 - Ajuste do modelo Cussler e Lape à permeabilidade ao CO₂ obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG (valores normalizados).

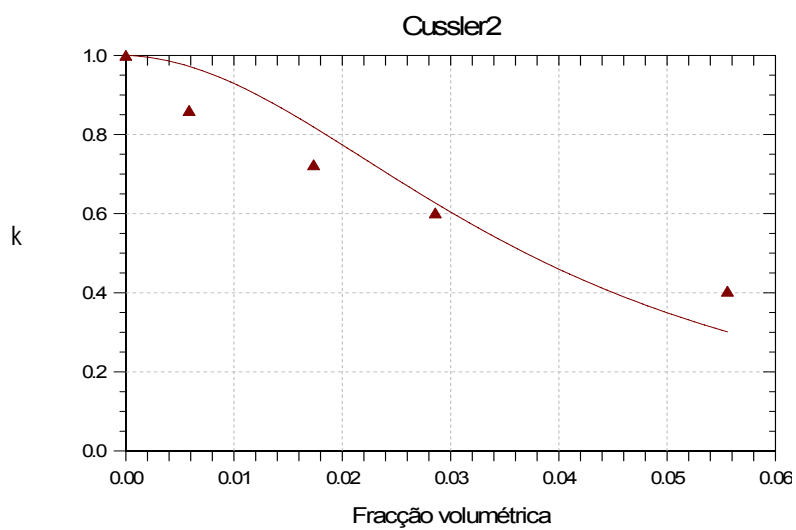


Figura 3.9-9 - Ajuste do modelo Cussler2 à permeabilidade ao CO₂ obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG (valores normalizados).

3.9.2. Movimento browniano

Os modelos usados anteriormente, nomeadamente os que melhor se ajustaram aos resultados experimentais, são modelos bastante simplificados com uma natureza puramente geométrica. É, deste modo, necessário usar outras abordagens que tenham em conta, não só a geometria das barreiras impermeáveis, mas também outros factores como a natureza do soluto que se difunde e o caminho por si percorrido na matriz polimérica. Ir-se-á apresentar neste capítulo outra abordagem baseada no movimento molecular na matriz polimérica de um nanocompósito, que tem em conta igualmente a exfoliação e a dispersão das partículas de nanoargila, e que mantém a simplicidade da modelação que se pretende realizar.

O movimento browniano é geralmente utilizado para descrever o movimento de um gás/líquido numa matriz polimérica pura. Deste conceito, sabe-se que a distância *end-to-end* d' (distância cumulativa de uma volta compreendida entre duas linhas direitas, representada na Figura 3.8-1) que uma molécula percorre é proporcional à raiz quadrada do número total de passos N , $d' \sim N^{1/2}$, em que N é uma medida real de um caminho aleatório. No caso dos nanocompósitos, a trajectória tomada pelas moléculas de gás/líquido não é puramente aleatória devido à distribuição desordenada das partículas de argila e as suas propriedades de barreira. Como tal, neste caso a distância *end-to-end* será dada por $d' \sim N^{1/\alpha}$, com $\alpha=5/3$. Consequentemente, $N \sim (d')^\alpha$, e a permeabilidade relativa pode ser aproximada a $k \approx 1/N$, tendo-se:

$$k \approx \left[1 + \frac{L}{2W} \phi \right]^{-\alpha} = \beta \left[1 + \frac{L}{2W} \phi \right]^{-\alpha} \quad \text{Equação 22}$$

Em que $1 \leq \alpha \leq 2$ e é dependente de factores geométricos e das propriedades físicas das matrizes poliméricas e dos solutos, tais como a cristalinidade e afinidade, e β é um parâmetro geométrico dependente dos detalhes de exfoliação e distribuição na matriz polimérica.

3.9.2.1. Modelos de movimento molecular – efeito na permeabilidade ao vapor de água

Ajustando a equação 22 aos resultados experimentais de permeabilidade, estimou-se o valor de razão geométrica e do parâmetro β , para $\alpha=5/3$ (valor referido para situações em que o movimento molecular não é aleatório), e para os valores limite $\alpha =1$ e $\alpha =2$. Na Tabela 3.9-4 mostram-se os valores obtidos e nas Figuras 3.9-10 e 3.9-11 os respectivos ajustes.

Tabela 3.9-4 - Valores de β e σ obtidos pelo ajuste da equação 22 aos resultados experimentais de permeabilidade ao vapor de água usando diferentes valores de α .

MMT/INORG				
Modelo	Parâmetros	α		
		1	5/3	2
Equação 22	β	1,02±0,14	1,01±0,14	1,00±0,14
	σ	34,6±18,9	17,5±9,2	13,9±7,3
	r^2	0,9951	0,9944	0,9941
MMT/ORG				
Modelo	Parâmetros	A		
		1	5/3	2
Equação 22	β	0,98±0,34	0,96±0,39	0,95±0,40
	σ	112,5±122,6	51,6±59,3	40,1±46,7
	r^2	0,9632	0,9485	0,9437

Verifica-se que o parâmetro β se aproxima da unidade para qualquer valor de α , não tendo um peso significativo no valor da permeabilidade. Para os dois tipos de filmes, quando o parâmetro α é igual a 1 a equação 22 reduz-se ao modelo de Nielsen, e por conseguinte, o valor da razão geométrica obtido é semelhante ao estimado quando se aplicou esse modelo (Tabela 3.9-2). Os valores da razão geométrica estimados para $\alpha =5/3$ e $\alpha =2$, estão ligeiramente abaixo da média dos valores obtidos com os modelos de tortuosidade para cada tipo de filmes. No entanto, estes valores continuam na gama referida na literatura para nanocompósitos semelhantes (Picard et al, 2007), e são sempre superiores para os filmes com nanoargilas organicamente modificadas.

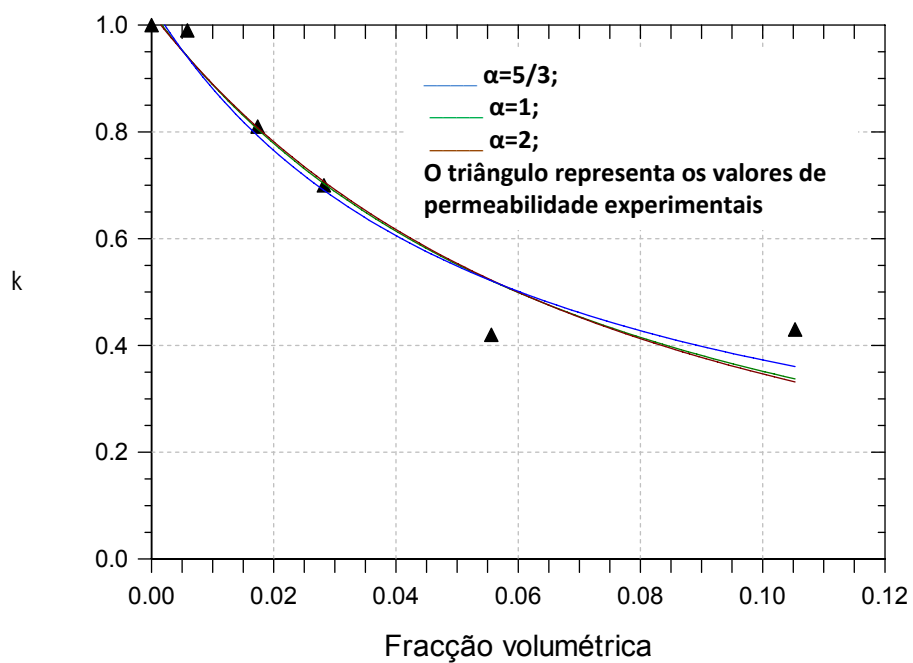


Figura 3.9-10 – Ajuste da equação 22 aos valores da permeabilidade ao vapor de água dos filmes pectina-carrageno-MMT/INORG, usando diferentes valores de α

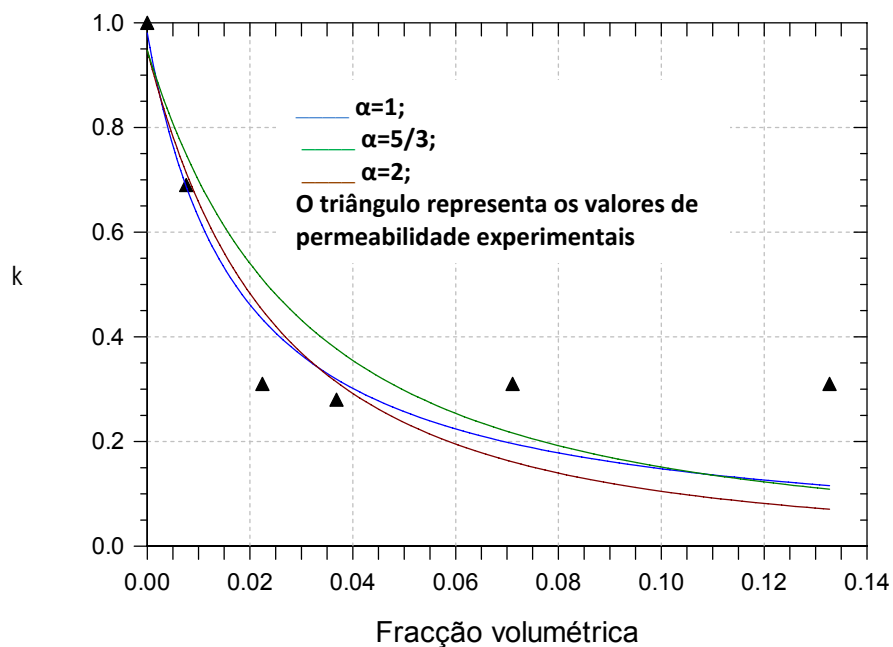


Figura 3.9-11 – Ajuste da equação 22 aos valores da permeabilidade ao vapor de água dos filmes pectina-carrageno-MMT/ORG, usando diferentes valores de α .

3.9.2.2. Modelos de movimento molecular – efeito na permeabilidade ao CO₂

Na Tabela 3.9-5, mostram-se os valores de β obtidos para a equação 22 a diferentes valores de α . Analogamente ao capítulo 3.9.2.1., obteve-se um parâmetro β próximo da unidade, evidenciando o parâmetro α como aquele que, efectivamente, afecta maioritariamente os resultados de permeabilidade. Uma vez mais, os coeficientes de correlação são bastante mais elevados do que os dos modelos do capítulo 3.9.1, apresentando-se assim a equação 22, como um modelo mais completo para os filmes em estudo.

Tabela 3.9-5 - Valores de β e σ obtidos pelo ajuste da equação 22 aos resultados experimentais de permeabilidade ao CO₂ usando diferentes valores de α .

MMT/INORG				
Modelo	Parâmetros	α		
		1	5/3	2
Equação 22	β	0,99±0,02	0,99±0,02	0,98±0,02
	σ	49,1±32,08	25,4±16,6	20,4±15,1
	r^2	0,9995	0,9997	0,9997
MMT/ORG				
Modelo	Parâmetros	α		
		1	5/3	2
Equação 22	β	0,92±113,9	0,91±0,1	0,90±0,1
	σ	21,7±113,9	11,2±97,2	9,0±93,4
	r^2	0,9918	0,9909	0,9906

Verifica-se que, para filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG, quando o parâmetro α é igual a 1 a equação 22 reduz-se ao modelo de Nielsen, pelo que, o valor da razão geométrica obtido é semelhante ao estimado quando se aplicou esse modelo (Tabela 3.9-3). Os valores da razão geométrica estimados para $\alpha=5/3$ e $\alpha=2$, estão ligeiramente abaixo da média dos valores obtidos com os modelos de tortuosidade, aproximando-se no entanto do modelo de Cussler e Lape. No caso dos filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG, quando o parâmetro α é igual a 1 a equação 22 este também se aproxima do valor obtido pelo modelo de Nielsen, e para os restantes valores de α se afastam dos obtidos através dos modelos de tortuosidade. Apesar destes valores se encontrarem na gama referida na literatura para

nanocompósitos semelhantes (Picard et al, 2007). Estes ajustes encontram-se representados nas Figuras 3.9-12 e 3.9-13 .

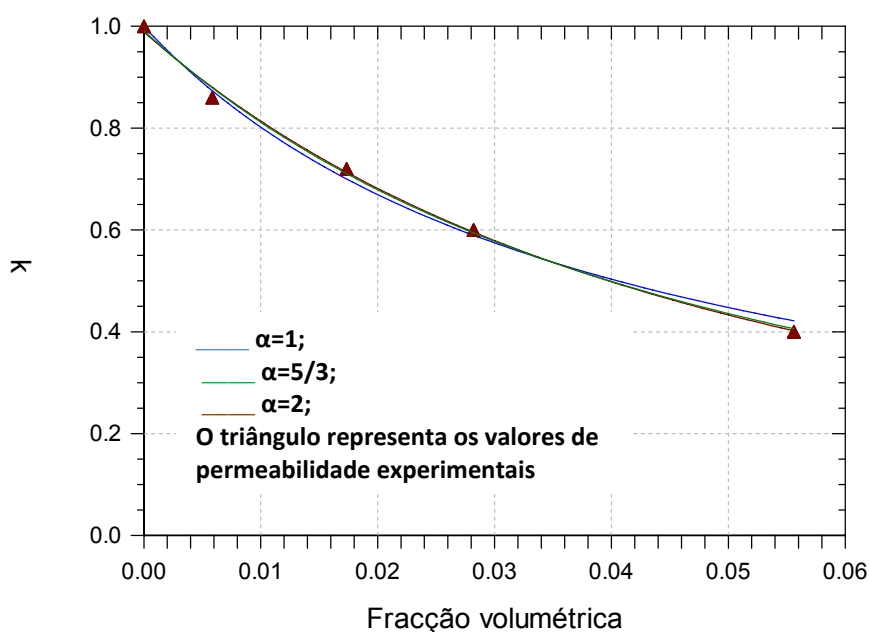


Figura 3.9-12 – Ajuste da equação 22 aos valores da permeabilidade ao CO₂ dos filmes pectina-carrageno-MMT/INORG, usando diferentes valores de α .

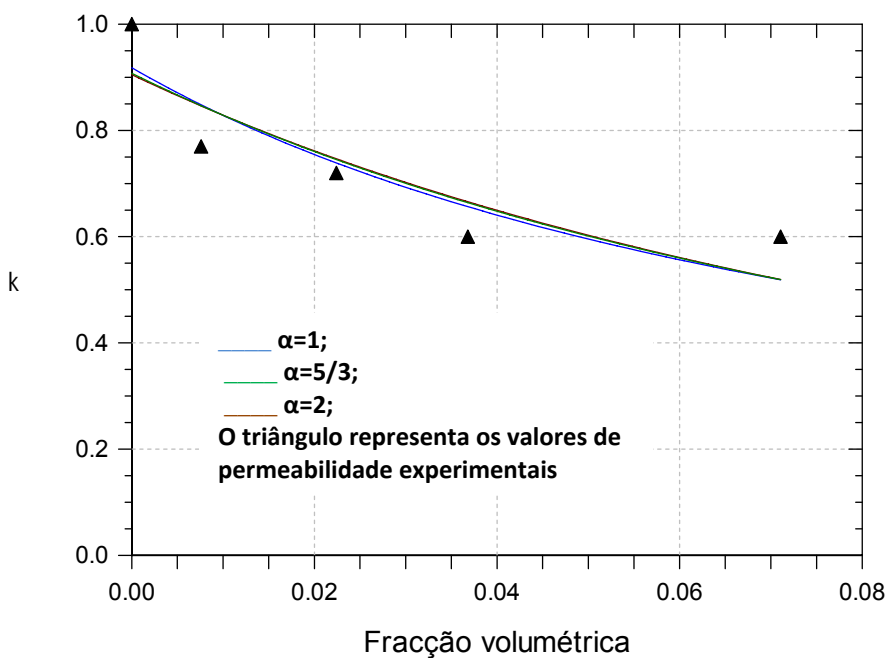


Figura 3.9-13 – Ajuste da equação 22 aos valores da permeabilidade ao CO₂ dos filmes pectina-carrageno-MMT/ORG, usando diferentes valores de α .

A permeabilidade relativa não depende apenas dos factores geométricos, também depende das propriedades físicas, nomeadamente a cristalinidade e a afinidade. Além disso, os modelos

apresentados anteriormente não justificam na totalidade, como se verificou, a curvatura das Figuras à medida que a permeabilidade diminui. No capítulo seguinte, irá discutir-se estas variáveis.

3.9.3. Fração volumétrica crítica

Como verificado no capítulo 3.6, a permeabilidade diminui à medida que o teor de nanoargilas na matriz polimérica aumenta, até que decai bruscamente a uma determinada percentagem de MMT, estabilizando a partir daí. Esta situação acontece pois à medida que a concentração de nanoargilas aumenta, o comprimento das barreiras formadas pela exfoliação aumentam e, quando se atinge a fracção volumétrica crítica, estas aproximam-se infinitamente. Este mínimo da permeabilidade pode ser estudado usando o método de renormalização, o qual é utilizado muito para o estudo de sistemas heterogéneos. Vários modelos simples baseados neste conceito foram aplicados em estudos de transporte em meios porosos, entre muitos outros. A hipótese básica da renormalização é a probabilidade p com que uma célula actua como barreira de igual modo a outra célula, em todas as ordens. Assim, o passo principal será construir uma transformação de renormalização, $p' = R_b(p)$, entre a probabilidade original e a probabilidade renormalizada p' quando a direcção granular b se altera. Como primeira aproximação, considera-se uma célula de Kadanoff b^D com $b=2$ e dimensão $D=2$. Por forma a se perceber se uma célula actua como barreira ou não, a maneira mais simples é verificar se existe permeação nessa célula, que por sua vez só acontece quando não existem camadas de nanoargilas.

Na Figura 3.9-14, mostra-se uma célula, a qual pode ter de 0 a 4 elementos que constituem uma barreira(a cinzento). Existe assim um total de $2^4=16$ combinações possíveis. Excluindo multiplicidades, existem 7 configurações topológicas diferentes. Como a permeabilidade ocorre essencialmente apenas devido a uma força motriz (do topo para baixo), as configurações 2a, 2b, 3 e 4 (a vermelho), comportam-se como barreira num total de 16 combinações.

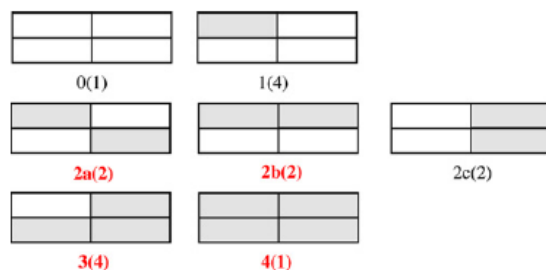


Figura 3.9-14 – Ilustração da renormalização em que a uma célula de ordem i consiste numa célula com elementos de ordem $(i-1)$. Os elementos de ordem $(i-1)$ que se comportam como barreira encontram-se a cinzento. Existem 7 conFigurações topológicas diferentes, identificadas a vermelho como 2a, 2b, 3 e 4, com a sua multiplicidade entre parênteses. De um total de $2^4=16$ combinações, existem 9 casos nos quais a camadas de Nanoargilas actuam como barreira.

Por exemplo, a probabilidade da conFiguração 2b constituir uma barreira é dada por $2p^2(1-p)^2$, em que 2 é o número possível de combinações. Considerando todas as conFigurações possíveis, a transformação de renormalização $p'=R_2(p)$, é representada como:

$$p'=R_2(p)=p^4+4p^3(1-p)+4p^2(1-p)^2$$

Equação 23

Como se verifica na Figura 3.9-15, quando $p'=p=p_c=0.38$ a equação 23 cruza com a linha recta, e p_c representa um ponto/região instável. A configuração só actual como barreira se $p>p_c$.

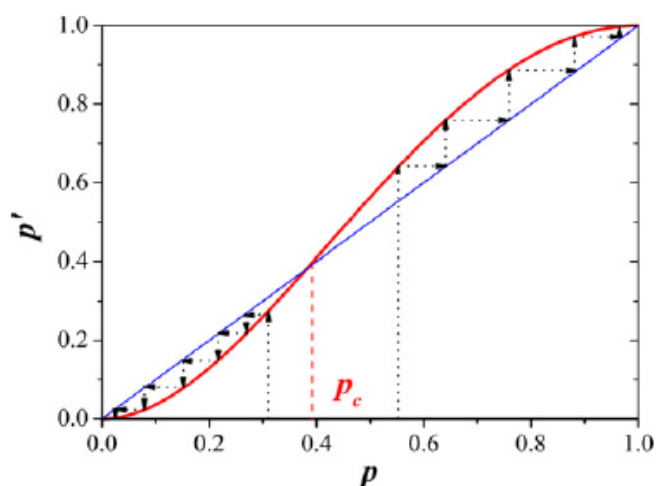


Figura 3.9-15 – Transformação da direcção granular, em que o ponto crítico p_c com o valores 0.38 é dado pela intersecção de duas curvas, $p'=R_2(p)$ e $p'=p$ (Figura de C.LUY.W.Mai, 2007)

Este modelo bi-dimensional não considera a permeabilidade ao longo de uma terceira direcção, pois assume que o tamanho das camadas de MMT é infinito. Assim, surge ainda um outro modelo, tri-dimensional, que considera uma célula de Kadanoff b^D com $b=2$ e dimensão $D=3$, existindo assim $2^3=8$ combinações possíveis. A renormalização pode neste caso ser escrita como:

$$p' = p^8 + 8p^7(1-p) + 24p^6(1-p)^2 + 32p^5(1-p)^3 + 16p^4(1-p)^4 \quad \text{Equação 24}$$

Resolvendo esta iteração obtém-se $p_c=0.72$.

Ir-se-á agora discutir a probabilidade p de um elemento actuar como barreira. De acordo com a teoria da reologia sabe-se que $L \geq \zeta$ (L é a largura e ζ é o espaço entre duas camadas) de forma a que as camadas de MMT estejam uniformemente dispersas na matriz polimérica. Assim a fracção volumétrica correspondente será $\phi = L^2 W / L^3 = W / L$. Para camadas de MMT exfoliadas com $W=1$ nm e $L=100$ nm, ϕ terá de ser menor que 1%. De acordo com diversos autores, a orientação das camadas pode ser controlada, e por isso ζ irá decrescer. É por esta razão que a permeabilidade diminui, mesmo para baixos teores de MMT.

Com base na 3.8-2 o número de camadas de MMT exfoliadas é dado por:

$$n = \frac{d}{W} \phi \quad \text{Equação 25}$$

E o número total de elementos no modelo de renormalização é:

$$N' = \frac{d}{L} \quad \text{Equação 26}$$

Assim, a probabilidade de um elemento de uma célula de Kadanoff actuar como barreira pode ser expresso como:

$$p = \frac{n}{N'} = \frac{L}{W} \phi \quad \text{Equação 27}$$

Como a orientação também é um parâmetro importante na permeabilidade, Bharadwaj estendeu a equação de Nielsen para:

$$O = \frac{1}{2}(3\cos^2 \theta - 1) \quad \text{Equação 28}$$

Em que $-\frac{1}{2} \leq O \leq 1$. Se $O=1$ ($\theta=0^\circ$) então as camadas de nanoargila estão perfeitamente alinhadas (caso da Figura 3.9-1), se $O=-1/2$ ($\theta=90^\circ$) então as camadas não são de toda barreiras à difusão, e se $O=0$ ($\theta=54.74^\circ$) então as camadas estão aleatoriamente distribuídas na matriz polimérica. Deste modo, a permeabilidade relativa pode ser escrita como:

$$k = \left[1 + \frac{2O+1}{6} \frac{L}{W} \phi \right]^{-1} \quad \text{Equação 29}$$

Pelo que,

$$p = \frac{L}{W} (\cos^2 \theta) \phi = \frac{2O+1}{3} \frac{L}{W} \phi \quad \text{Equação 30}$$

A eficiência da exfoliação das camadas de nanoargilas é desta forma determinada preliminarmente pelo grau de exfoliação. No ponto crítico, o valor óptimo da fracção volumétrica ϕ_c é dado por:

$$\phi_c = \frac{3}{2O+1} \left(\frac{L}{W} \right)^{-1} p_c \quad \text{Equação 31}$$

Em que p_c pode ser 0.38 ou 0.72, conforme se utilize o modelo bi-dimensional ou tri-dimensional, respectivamente. A fracção volumétrica crítica refere-se à fracção para a qual existe um mínimo na permeabilidade. Para valores acima de ϕ_c a permeabilidade volta a aumentar devido a uma exfoliação insuficiente e decréscimo da razão geométrica, bem como devido ao eventual aparecimento de zonas onde a difusão é maior.

Na Figura seguinte encontram-se os valores teóricos de ϕ_c em função da razão geométrica L/W para dois valores de p_c (0.72 e 0.38) e dois valores de O (0 e 1), calculados usando a equação 31. Esta Figura aplica-se não só a camadas de nanoargilas como também outros tipos de materiais, tais como micas, hectorite e saponite, entre outras. Observa-se que o modelo de renormalização 2D obtém valores de ϕ_c mais baixos que o modelo 3D, situação esperada na medida em que não considera a terceira direcção. São também apresentados os pares de valores de fracção crítica vs razão geométrica estimados a partir dos resultados de permeabilidade experimentais. Para a razão geométrica, considerou-se a média dos valores estimados pelos modelos de tortuosidade (excepto o de cussler 3 por se afastar muito dos restantes). O valor de fracção crítica considerado para cada tipo de filme foi o associado ao início do patamar nas Figuras 3.6-2 e 3.8-1.

Ao se analisar os resultados experimentais para os filmes utilizados verifica-se que os pares de valores experimentais se aproximam dos dois tipos de renormalização 2D e 3D para $O=0$, o que permite concluir que a orientação destes filmes é essencialmente aleatória.

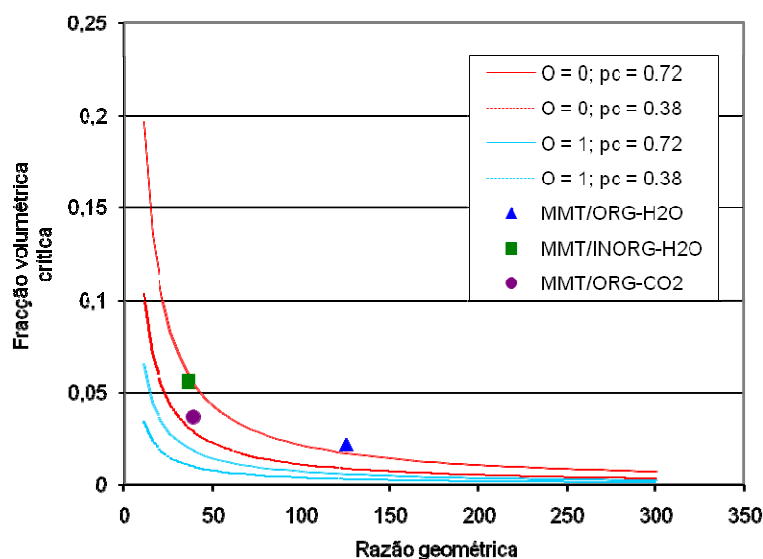


Figura 3.9-16 - ϕ_c vs L/W para $O=0$ ($\theta=54.71^\circ$ – partículas com orientação aleatória) e para $O=1$ ($\theta=0^\circ$ – partículas com orientação paralela à superfície). Os pontos referem-se aos filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG e pectina-carrageno-MMT/ORG estudados para a permeabilidade ao vapor de água e ao CO₂.

4. Conclusões

Preparam-se filmes de pectina, k-carrageno, pectina-carrageno (33.3% e 66.7%, respectivamente), pectina-carrageno-MMT/INORG e pectina-carrageno-MMT/ORG através do método da solução, e foram medidas as propriedades de transporte do vapor de água e do CO₂.

Nas curvas de adsorção dos polímeros puros observou-se um comportamento diferente para diferentes actividades de água: até actividades de água 0.6 a curva tem um aspecto linear pois a adsorção física da água em zonas fortemente activas do polímero ocorre apenas à superfície, e para actividades superiores a 0.6 a curva deixa de ser linear devido a uma exsudação das moléculas de vapor pela matriz polimérica. Quando no polímero de pectina (33.3%)-carrageno (66.7%) são incorporadas nanoargilas a curva torna-se quase totalmente linear para toda a gama de actividades de água.

Verificou-se que a permeabilidade ao vapor de água dos filmes de polímero puro aumenta com o aumento da concentração de k-carrageno, pois este é mais hidrofílico (a 66.7% de carrageno a permeabilidade foi $1.09 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ para a força motriz mais baixa e $7.45 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ para a força motriz mais elevada). Quando são integradas nanoargilas no polímero puro pectina-carrageno a permeabilidade diminui consideravelmente com o aumento da concentração de nanoargilas.

Para forças motrizes mais elevadas, a permeabilidade ao vapor de água atinge valores mais baixos quando são utilizadas nanoargilas orgânicas, obtendo-se uma permeabilidade mínima de $3.13 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ para os filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG/10%, e de $2.10 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ para os filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG/5%. Esta situação ocorre pois estas apresentam cadeias hidrofóbicas que podem dificultar, quer a adsorção quer a difusão de moléculas na matriz polimérica. Por outro lado, a razão geométrica (largura/comprimento) estimada das partículas de argila orgânica é superior à das partículas de argila inorgânica.

Ao se analisar os coeficientes de adsorção e difusão verificou-se que para actividades de água até 0.6 ambos são responsáveis pela diminuição da permeabilidade ao vapor de água, no entanto para actividades de água mais elevadas o factor determinante passa a ser a difusão. Ambos os tipos de nanoargilas têm coeficientes de adsorção idênticos, contudo são as nanoargilas orgânicas que apresentam valores de difusão mais baixos mesmo a menores concentrações (a 5% de concentração de MMT, o coeficiente de difusão para os filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG foi $2.31 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e $5.34 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para os filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG). Apesar dos dois tipos de nanoargilas se apresentarem como uma barreira tortuosa e impeditiva do transporte de moléculas de água na matriz polimérica, as nanoargilas orgânicas apresentarão uma distribuição da exfoliação mais significativa.

As curvas de permeabilidade ao CO₂ são semelhantes às do vapor de água, constatando-se que a permeabilidade diminui com o aumento da concentração de nanoargilas, estabilizando o valor da

permeabilidade mais rapidamente e a menores concentrações quando se utilizam nanoargilas orgânicas, com o valor de $1.57 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a uma concentração de 5% de nanoargilas orgânicas.

Sendo a tortuosidade um dos principais factores responsáveis pela diminuição da permeabilidade a gases, e a ela inerente, a distribuição da exfoliação e/ou intercalação, estabeleceu-se uma comparação entre os resultados experimentais e resultados baseados em modelos teóricos. Os resultados experimentais ajustam-se bem aos resultados previstos através destes modelos e mostram que em estruturas exfoliadas a passagem de moléculas está relacionada com uma percolação aleatória numa razão geométrica e ainda que, quanto maior este parâmetro, maior a tortuosidade e, consequentemente, mais significativa é a exfoliação.

Constatou-se que os filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG apresentam maior tortuosidade que os filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG, dado que a razão geométrica estimada é superior. Desta forma, é natural a maior diminuição da permeabilidade de ambos os gases estudados, para os filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG. As razões geométricas estimadas para ambos os tipos de filmes através dos modelos estão abaixo dos referidos pelo fabricante para uma exfoliação completa (entre 200 e 1000). No entanto, são idênticos aos calculados e referidos na literatura (entre 18 e 164) para diferentes nanocompósitos que integram nanoargilas de montmorilonite inorgânicas e orgânicas.

Ao se estimar a fracção volumétrica crítica em função razão geométrica mínima de nanoargila, através de modelo de renormalização simples, constatou-se que a fracção volumétrica crítica para os filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG é bastante superior à dos filmes pectina-carrageno-MMT/ORG, situação esperada pelos resultados obtidos ao longo do trabalho para o vapor de água. Esta renormalização permitiu também identificar que a orientação das partículas dispersas é aleatória..

5. Trabalho futuro

Este trabalho consistiu numa primeira abordagem ao estudo do efeito da utilização de nanoargilas de montmorilonite (organicamente modificadas e inorgânicas), na permeabilidade ao vapor de água e CO_2 . A fim de se poder interpretar de forma mais aprofundada os resultados obtidos e compreender melhor o o efeito da sua dispersão na matriz polimérica, será necessário completar a sua caracterização, a qual incluirá a determinação da sua razão geométrica, dispersão espacial e orientação das nanocamadas, através das técnicas TEM, SEM e XRD, e ainda a alteração das condições de humidade relativa.

Será também importante estender o estudo da permeabilidade a outros gases, tais como ao O_2 e à mistura de vapor de água, CO_2 e O_2 .

Sugere-se ainda que sejam realizados ensaios visando o estudo das suas propriedades térmicas e mecânicas, assim como propriedades de degradação.

6. Bibliografia

1. A.M. Goula et al. (2008). Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp *Journal of Food Engineering* 85: 73–83.
2. Al-Muhtaseb, A. H., McMinn, W. A. M., & Magee, T. R. A. (2004a). Water sorption isotherms of starch powders. Part 1: Mathematical description of experimental data. *Journal of Food Engineering* 61: 297–307.
3. Al-Muhtaseb, A. H., McMinn, W. A. M., & Magee, T. R. A. (2004b). Water sorption isotherms of starch powders. Part 2: Thermodynamic characteristics. *Journal of Food Engineering* 62: 135–142.
4. ASTM. (1995). Standard test methods for water vapor transmission of materials. *Annual Book of ASTM Standards* American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
5. Anthony J. Fontana Jr. Ph.D., WATER ACTIVITY'S ROLE IN FOOD SAFETY AND QUALITY*, * Presented at the Second NSF International Conference on Food Safety, October 11-13, 2000, Savannah, GA USA.
6. ASAE (1995). Moisture relationship of plant-based agricultural products. ASAE Standard D245.5. St. Joseph, Michigan.
7. Bell, L.N., Labuza, T.P. (2000). *Practical Aspects of Moisture Sorption Isotherm Measurement and Use*, 2nd ed. AACC Egan Press, Egan, MN: 22–26.
8. Beuchat, L.R. (1983). Influence of water activity on growth, metabolic activity, and survival of yeasts and moulds. *Journal of Food Protection* 46: 135–141.
9. Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 60: 309–319.
10. Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E. (1940). On a theory of the Van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society* 62: 1723–1732.

11. Chunsheng Lu et al. (2007). Permeability modeling of polymer-layered silicate nanocomposites. *Composites science and technology* 67: 2895-2902.
12. Debeaufort, F., Quezada-Gallo, J. A., & Voilley, A. (1998). Edible films and coatings: tomorrow's packaging: a review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 38(4): 299–313.
13. E.Picard, A.Vermogen, et al (2007). Barrier properties of nylon 6-montmorillonite nanocomposite membranes prepared by mel blending: Influence of clay content and dispersion state. Consequences on modeling. *Journal of Membrane Science* 292: 133-144.
14. F.D.S. Larotonda, K.N.Matsui, P.J.A.Sobral,J.B.Laurindo (2005). Hygroscopicity and water vapor permeability of Kraft paper impregnated with starch acetate. *Journal of food engineering* 71: 394-402.
15. Falade, K. O., & Aworh, O. C. (2004). Adsorption isotherms of osmooven dried African star apple (*Chrysophyllum albidum*) and African mango (*Irvingia gabonensis*) slices. *European Food Research and Technology* 218: 278–283.
16. Figen Kaymak-Ertekin *, Mustafa Sultanoglu (2001). Moisture sorption isotherm characteristics of peppers, *Journal of Food Engineering* 47: 225-231.
17. G.I. Olivas, G.V. Barbosa-Ca'nova, *LWT* 41 (2008): 359–366.
18. Gennadios, A., Bradenburg, A. H., Park, J. W.,Weller, C. L., & Testin, R. F. (1994a). Water vapor permeability of wheat gluten and soy protein isolates films. *Industrial Crops and Products*, 2, 189–195.
19. Gennadios, A., Weller, C. L., & Gooding, C. H. (1994b). Measurement errors in water vapor permeability of highly permeable, hydrophilic edible films. *Journal of Food Engineering*, 21: 395–409.
20. Gennadios, A., Weller, C. L., & Testin, R. F. (1993). Temperature effect on oxygen permeability of edible protein-based films. *Journal of Food Science*, 58(1): 212–214.

21. Gennadios, A. Weller C. L., and Testin, R. F. (1993). Properties modification of edible wheat gluten-based films. *Transactions of the Amercian Society of Agricultural Engineers* 36(2): 465-470.
22. Gontard, N., Guilbert, S., & Cuq, J. L. (1993). Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *Journal of Food Science*, 58(1), 206–211.
23. Ghaffari et al. (2007). *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 67: 175–186.
24. Gontard, N., Thibault, R., Cuq, B., and Guilbert, S. (1996). Influence of relative humidity and film composition on oxygen and carbon dioxide permeabilities on edible films. *Journal of Agricultural and Tecnology*, 206: 44-47.
25. Giuliana Gorrasi et al. (2003). Vapor barrier properties of polycaprolactone montmorillonite nanocomposites: effect of clay dispersion. *Polymer* 44: 2271-2279.
26. Halsey, G. (1948). Physical adsorption on non-uniform surfaces. *Journal of Chemistry Physics* 16, 931–937.
27. Hagenmaier, R. D., & Shaw, P. E. (1990). Moisture permeability of edible films made with fatty acid and hydroxypropyl methylcellulose. *Journal of Agriculture Food Chemistry* 38: 1799–1803.
28. Hailin Cong et al (2007). Polymer-inorganic nanocomposite membranes for gas separation. *Separation and Purification Tecnology* 55: 281-291.
29. Hua Wang et al (2001). Processing and Properties of Polymeric Nanocomposites. *Polymer engineering and Science* vol. 41, nº11.
30. Iglesias, H. A., Chirife, J., & Viollaz, P. (1976). Thermodynamics of water vapour sorption by sugar beet root. *Journal of Food Engineering*, 11: 91–101.
31. Iglesias, H.A., Chirife, J. (1981). An equation for fitting uncommon water previous term sorption isotherms next term in foods. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologia* 14: 111–117.
32. Jonathan P. Derocher, Brian T. Gettelfinger, et al. (2005). Barrier membranes with different sizes of aligned flakes. *Journal of Membrane Science* 254: 21-30.

33. Lomauro C J; Bakshi A S; Labuza T P (1985). Evaluation of food moisture sorption isotherm equations, Parts I and II. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, 18, 111–124
- Maroulis, Z. B., Tsami, E., Marinos-Kouris, D., & Saravacos, G. D. (1988). Application of the GAB model to the moisture sorption isotherms for dried fruits. *Journal of Food Engineering* 7, 65-82.
34. Longares, A., Monahan, F. J., O'Sullivan, M., & O'Riordan, E. D. (2004). Physical properties and sensory evaluation of WPI films of varying thickness. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie* 37(5): 545–550.
35. McHugh, T. H., Avena-Bustillos, R., & Krochta, J. M. (1993). Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. *Journal of Food Science*, 58(4): 899–903.
36. McHugh, T. H., & Krochta, J. M. (1994). Permeability properties of edible films. In J. M. Krochta, E. A. Baldwin, & N. O. Nisperos- Carriedo (Eds.), *Edible coatings and films to improve food quality* (139–188). Lancaster: Technomic Pub Co.
37. Maftoonazad, N. Ramaswamy, H. S. and Marcotte, M. (2007). Evaluation of factors affecting barrier, mechanical and optical properties of pectin based films using response surface methology, *Journal of Food Process Engineering*.
38. Maftoonazad, N. Ramaswamy, H. S. and Marcotte (2007). Moisture Sorption Behavior, and Effect of Moisture Content and Sorbitol on Thermo-Mechanical and Barrier Properties of Pectin Based Edible Films, *Journal of Food Process Engineering*.
39. Maurizio Avella et al. (2007). Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Food Chemistry* 93: 467-474.
40. Meltem Aydinli* and Mehmet Tutas (2000). Water Sorption and Water Vapour Permeability Properties of Polysaccharide (Locust Bean Gum) Based Edible Films, *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.* 33: 63-67.
41. N.A. Aviaraa; O.O. Ajibolab; U.O. Dairoc (2002). Thermodynamics of Moisture Sorption in Sesame Seed, *Biosystems Engineering* 83 (4): 423–431.
42. Oswin, C. R. (1946). The kinetics of package life III. The isotherm. *Journal of Chemical Industry* 65: 419–421.

43. Park, H. J., & Chinnan, M. S. (1995). Gas and water vapor barrier properties of edible films from protein and cellulosic materials. *Journal of Food Engineering* 25: 497–507.
44. Park, H. J., Weller, C. L., Vergano, P. J., & Testin, R. F. (1993). Permeability and mechanical properties of cellulose-based edible materials. *Journal of Food Science* 58(6): 1361–1364, p. 1370.
45. Piyaorn Kampeerapapun et al. (2007). Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. *Carbohydrate Polymers* 67: 155-163.
46. Rankin, J. C., Wolff, A., Davis, H. A., & Rist, C. E. (1958). Permeability of amylose film to moisture vapor, selected organic vapors and the common gases. *Industrial and Engineering Chemistry* 3: 120–123.
47. Schwartzberg, H. G. (1986). Modeling of gas and vapor transport through hydrophilic films. In M. Mathlouthi (Ed.), *Food packaging and preservation. Theory and practice* (115–136). London: Elsevier Applied Science Pub.
48. Smith, S.E. (1947). The sorption of water vapour by high polymers. *Journal of the American Chemical Society* 69: 646–651.
49. S.F.Wang et al. (2005). Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization. *Polymer Degradation and Stability* 90: 123-131.
50. T. Karbowiak et al. (2008). *Food Chemistry* 106: 1340–1349
51. Van den Berg, C., & Bruin, S. (1981). Water activity and its estimation in food systems. In L. B. Rockland & G. F. Stewart (Eds.), *Water activity: influences on food quality* (147–177). New York: Academic Press.
52. V.D. Alves, Nuno Costa, Loic Hilliou, Fábio Larotonda, Maria Gonçalves, Alberto Sereno, Isabel Coelho. Design of biodegradable composites for food packaging (2007). *Desalination*, Volume 199, Issues 1-3, 20 November 2006, Pages 331-333.
53. Wolf W; Speiss W E L; Jung G (1985). Standardization of isotherm measurements (cost project 90 and 90 bis). In: *Properties of Water in Foods in Relation to Quality and Stability* (Simantos D; Multon J L, eds), 661–679. Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, The Netherlands.

54. Xiujuan Zhang et al. (2007). Some novel layered-silicate nanocomposites based on a biodegradable hydroxybutyrate copolymer. *European Polymer Journal* 43: 3128-3135.
55. Yang, L., and Paulson, A. T., (2006). Mechanical and water vapor barrier properties of edible gellan films. *Food research International* 33: 563-570.
56. Z. Yan et al. (2008). Sorption isotherms and moisture sorption hysteresis of intermediate moisture content banana, *Journal of Food Engineering* 86: 342–348.

7. Anexos

7.1. Anexo II

Obtenção de dados para o cálculo da permeabilidade ao vapor de água

Exemplo: Filme pectina-carrageno-MMT/INORG/5% (Força motriz 90-60%)

Registou-se ao longo do tempo a diminuição do peso de 3 amostras, e a partir destes dados foi possível calcular a quantidade de água evaporada ($M_{H_2O}^{evap}$) assim como o volume de água evaporada ($V_{H_2O}^{evap}$), conforme a Tabela 7.1-1.

Tabela 7.1-1 – Quantidade e volume de água evaporada no decorrer do ensaio da permeabilidade ao vapor de água à força motriz 90-60% dos filmes pectina-carrageno-MMT/INORG/5%

Tempo (min)	Peso (g)			$M_{H_2O}^{evap}$ (g)		
	1	2	3	1	2	3
0	30,2324	30,4859	30,347	0	0	0
113	30,1346	30,3907	30,249	0,0978	0,0952	0,098
249	29,9176	30,1725	30,023	0,3148	0,3134	0,324
358	29,7414	29,9958	29,8418	0,491	0,4901	0,5052
1501	28,1119	28,2552	28,1445	2,1205	2,2307	2,2025
1636	27,9108	28,0306	27,9376	2,3216	2,4553	2,4094
1737	27,7607	27,8614	27,7822	2,3739	2,5293	2,4668
1855	27,5916	27,6682	27,6067	2,543	2,7225	2,6423
$V_{H_2O}^{evap} (m^3)$	2,6408E-06	2,82E-06	2,74E-06			

Estes resultados permitiram o cálculo do caudal de evaporação de água, conforme a Figura apresentada de seguida.

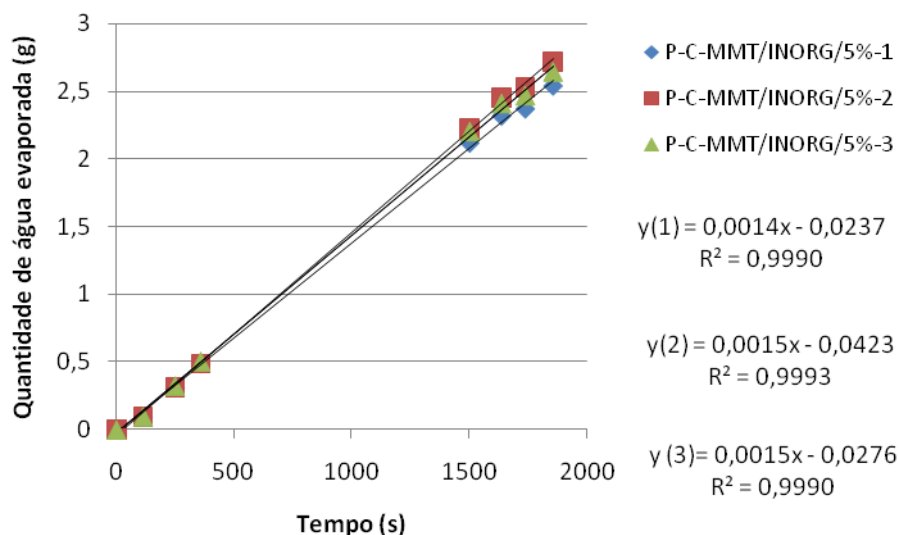


Figura 7.1-1 - Caudal de evaporação de água do ensaio da permeabilidade ao vapor de água à força motriz 90-60% dos filmes pectina-carrageno-MMT/INORG/5%

O caudal de evaporação é dado pelo declive das rectas de cada uma das amostras 1,2 e 3 e encontra-se indicado na Tabela seguinte.

Tabela 7.1-2- Valores obtidos para o caudal de evaporação de água do ensaio da permeabilidade ao vapor de água à força motriz 90-60% dos filmes pectina-carrageno-MMT/INORG/5%

Amostra	1	2	3
Caudal de água evaporada ($\times 10^{-03}$ g/min)	1,40	1,50	1,46

No decorrer da experiência e, através de um termohigrómetro, registaram-se os valores da temperatura (T) e da humidade relativa (HR), e calculou-se o seu valor médio, os quais se encontram indicados na Tabela 7.1-3.

Tabela 7.1-3 - Valores médios de temperatura e humidade relativa do ensaio da permeabilidade ao vapor de água à força motriz 90-60% dos filmes pectina-carrageno-MMT/INORG/5%

Valores médios	
HR(%)	59,0125
T (K)	293,9125
P*(Pa)	3467,64
D _{água-ar} (m ² /s)	1,37E-05

Na Tabela 7.1-3 encontram-se também a pressão vapor da água (P*) e o coeficiente de difusão da água no ar (D_{água-ar}). O coeficiente de difusão foi obtido através da Figura 7.1-2, o qual foi construído a partir de valores existentes na literatura de D vs T. A partir da equação de Antoine foi possível determinar a pressão vapor da água.

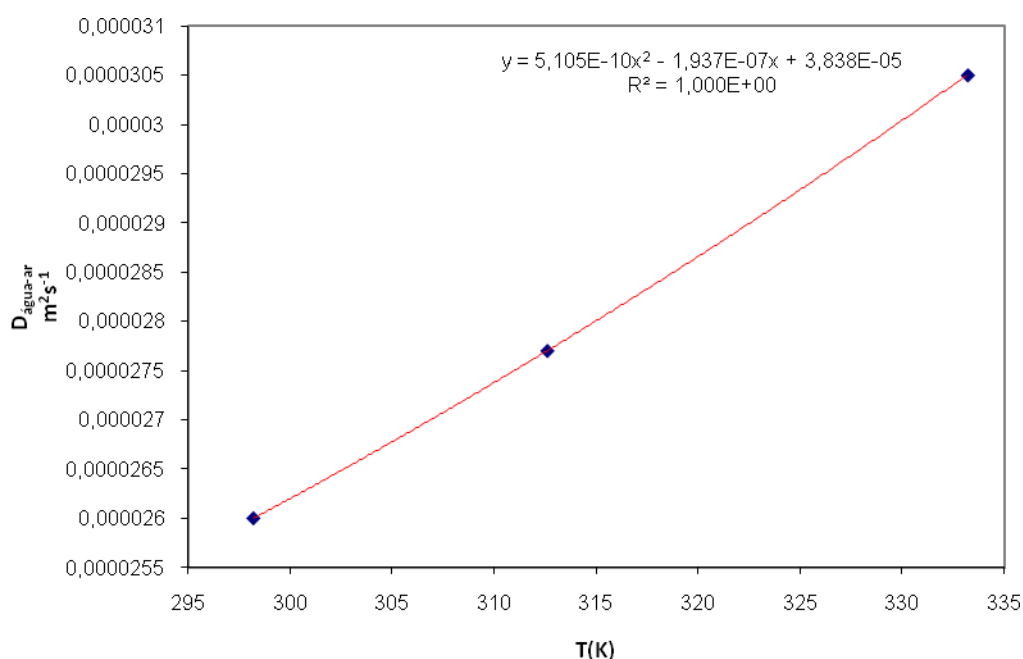


Figura 7.1-2 - D_{água-ar} em função da temperatura

Os dados geométricos das placas de Petri utilizadas nos ensaios encontram-se na Tabela 7.1-4.

Tabela 7.1-4 - Dados geométricos das placas de Petri utilizadas nos ensaios da permeabilidade ao vapor de água

Raio (10^{-02} m)	2,50
Diâmetro (10^{-02} m)	5,00
h (10^{-02} m)	1,10
Área (10^{-03} m ²)	1,96

Através das Tabelas 7.1-1 e 7.1-4 foi possível medir o percurso difusional sob o filme, o qual se encontra na Tabela 7.1-5.

Tabela 7.1-5 – Percurso difusional sob o filme de pectina-carrageno-MMT/INORG/5% do ensaio da permeabilidade ao vapor de água à força motriz 90-60% dos filmes pectina-carrageno-MMT/INORG/5%

h_i (10^{-03} m)	v_i (10^{-06} m ³)	v_f (10^{-06} m ³)	h_f (10^{-03} m)	z_i (10^{-03} m)	z_f (10^{-03} m)
5,00	9,82	7,18	3,66	6,00	7,34
5,00	9,82	7,00	3,56	6,00	7,44
5,00	9,82	7,08	3,60	6,00	7,40

Com,

h é a altura da célula;

h_i é a altura inicial do líquido;

h_f é a altura final do líquido;

v_i é o volume inicial do líquido;

v_f é a altura final do líquido e ($V_f = v_i - V_{H_2O}^{evap}$);

z_i é dado por $(h - h_i)$;

z_f é dado por $(h - h_f)$.

Através da espessura das amostras, medida previamente, e pela equação 8, obtém-se o valor da permeabilidade ao vapor de água.

7.2. Anexo I

Cálculo da permeabilidade ao CO₂

Exemplo: Filme pectina-carrageno-MMT/INORG/5%

Como referido no capítulo 2.4 utilizou-se o *software* BIOCTR17 para registar a pressão em ambas as células ao longo do tempo. Através desses dados é possível obter o Figura 1-1. Esta Figura permite seleccionar o intervalo de tempo no qual se pretende efectuar o estudo. O intervalo de tempo é seleccionado tal que $\left(\frac{\Delta p}{\Delta p_0} \right) \leq 90\%$.

Em que,

Δp_0 é a diferença de pressão entre a alimentação e o permeado no início do ensaio [bar];

Δp é a diferença de pressão entre a alimentação e o permeado registada no decorrer da experiência [bar];

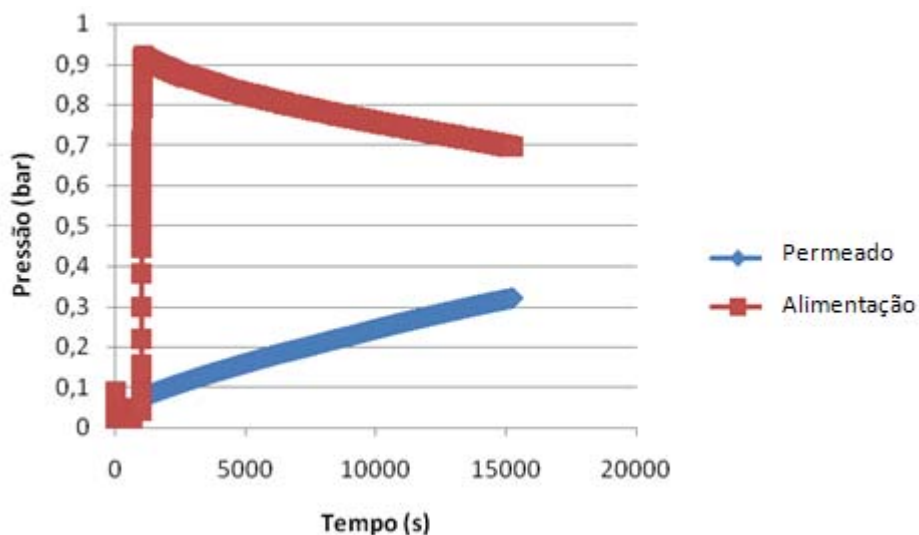


Figura 7.2-1 - Pressão vs tempo do ensaio da permeabilidade ao CO₂ do filme pectina-carrageno-MMT/INORG/5%

A Figura representa $\frac{1}{\beta} \ln\left(\frac{\Delta p_0}{\Delta p}\right)$ vs t e resulta da aplicação da equação 13. O parâmetro β é um parâmetro geométrico dado por $A \left(\frac{1}{V_{\text{alimentação}}} + \frac{1}{V_{\text{permeado}}} \right)$, no qual $A [m^2]$ representa a área e $V [m^3]$ o volume e tem o valor de 195 m^{-1} . Como a espessura do filme foi determinada previamente, a permeabilidade é determinada directamente pela aplicação da equação 13.

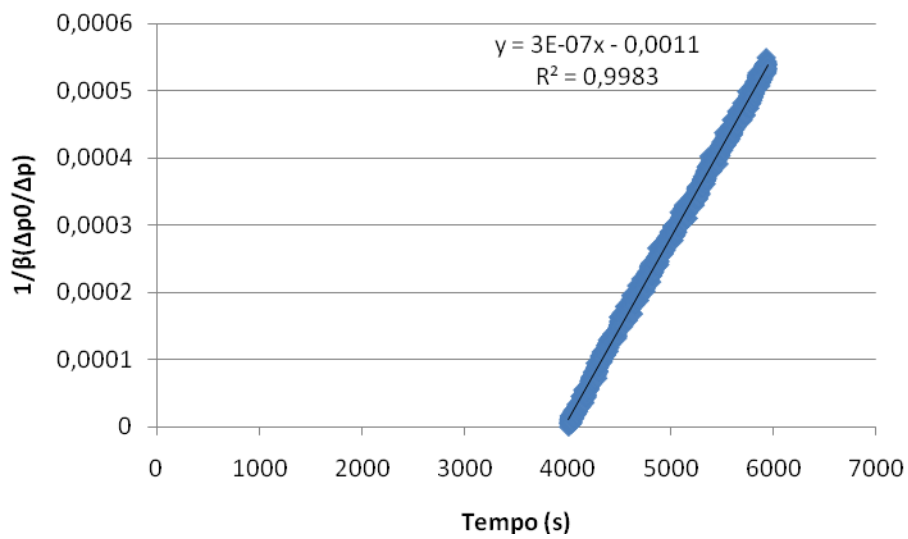


Figura 7.2-2 - $\frac{1}{\beta} \ln\left(\frac{\Delta p_0}{\Delta p}\right)$ vs t do filme pectina-carrageno-MMT/INORG/5%

7.3. Anexo III

Modelos de tortuosidade da permeabilidade ao vapor de água

Filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG

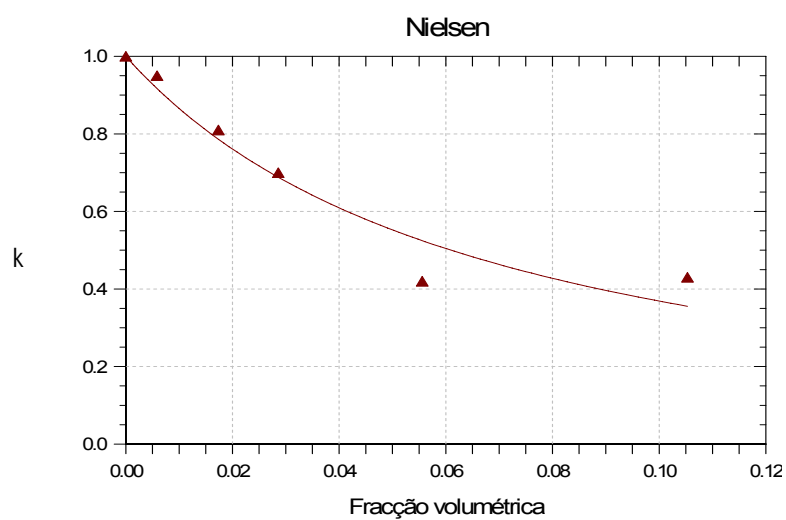


Figura 7.3-1 - Comparação da permeabilidade relativa do vapor de água modelada pelo modelo de Nielsen e a permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG (valores normalizados)

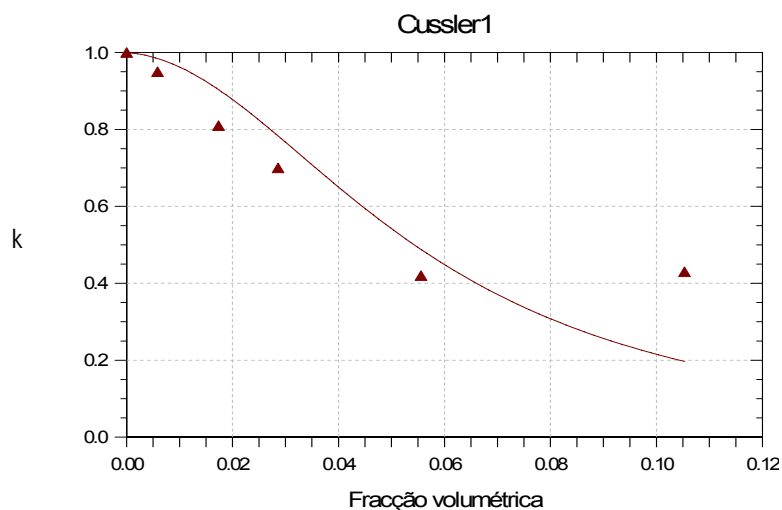


Figura 7.3-2 - Comparação da permeabilidade relativa do vapor de água modelada pelo modelo de Cussler1 e a permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG (valores normalizados)

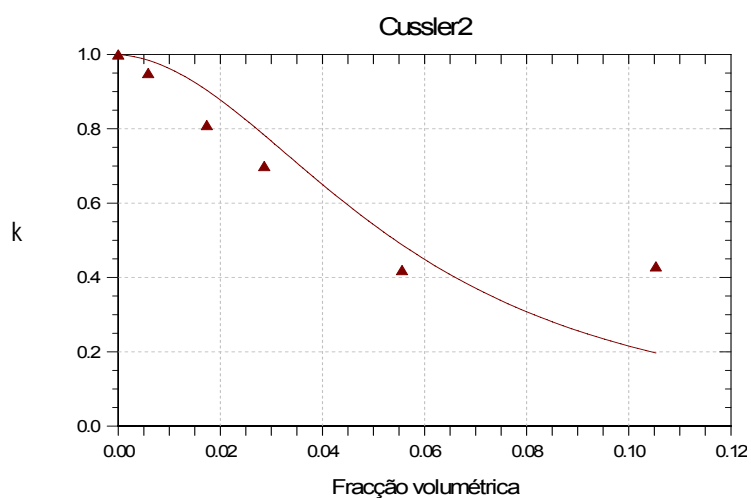


Figura 7.3-3 - Comparação da permeabilidade relativa do vapor de água modelada pelo modelo de Cussler2 e a permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG (valores normalizados)

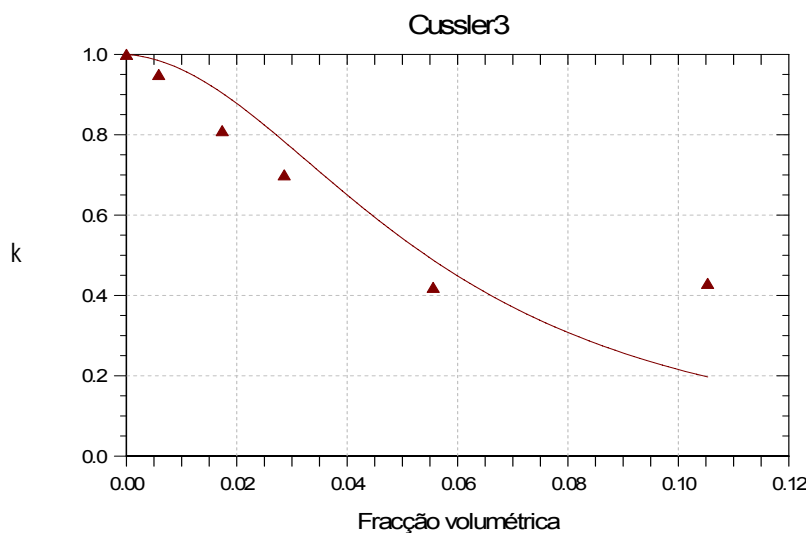


Figura 7.3-4 - Comparação da permeabilidade relativa do vapor de água modelada pelo modelo de Cussler 3 e a permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG (valores normalizados)

Filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG

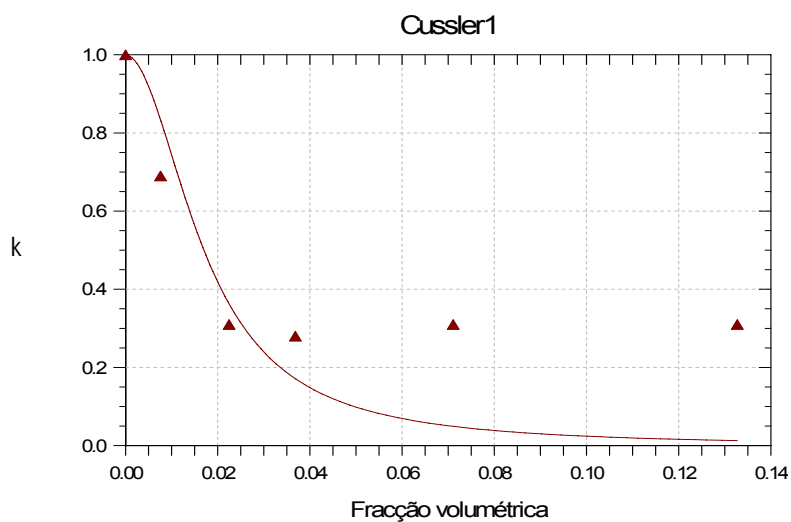


Figura 7.3-5 - Comparação da permeabilidade relativa do vapor de água modelada pelo modelo de Cussler1 e a permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG (valores normalizados)

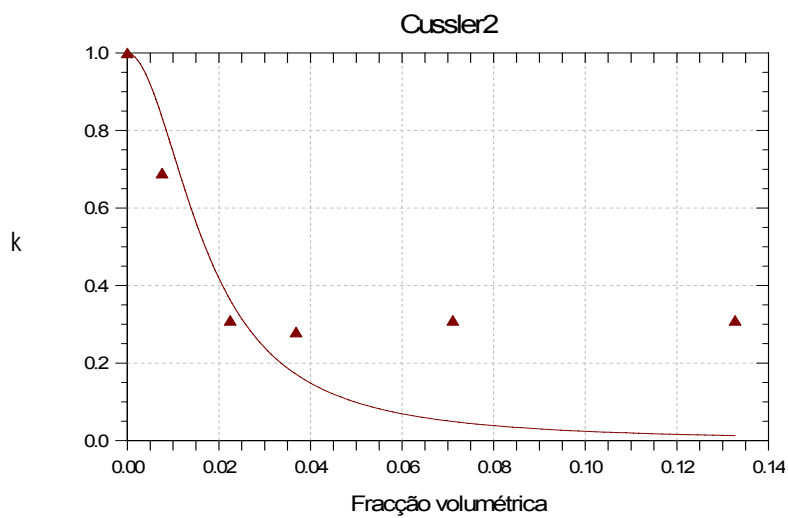


Figura 7.3-6 - Comparação da permeabilidade relativa do vapor de água modelada pelo modelo de Cussler2 e a permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG (valores normalizados)

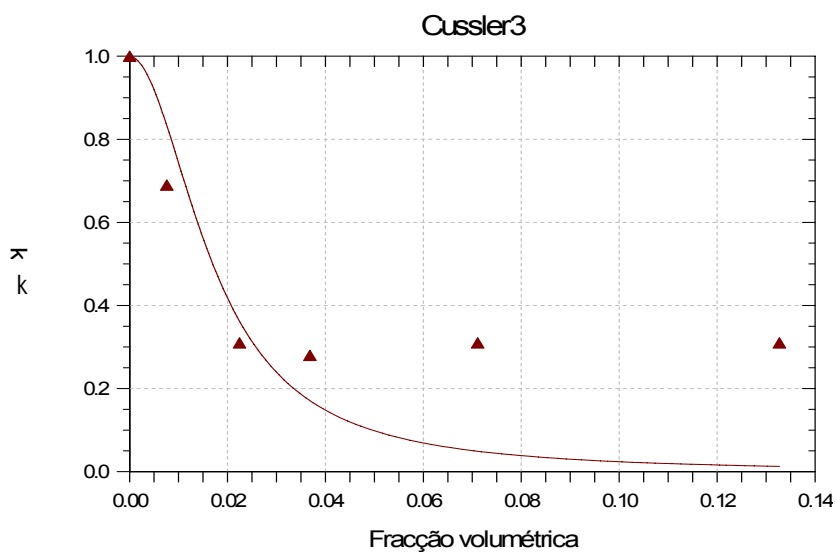


Figura 7.3-7 - Comparação da permeabilidade relativa do vapor de água modelada pelo modelo de Cussler3 e a permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG (valores normalizados)

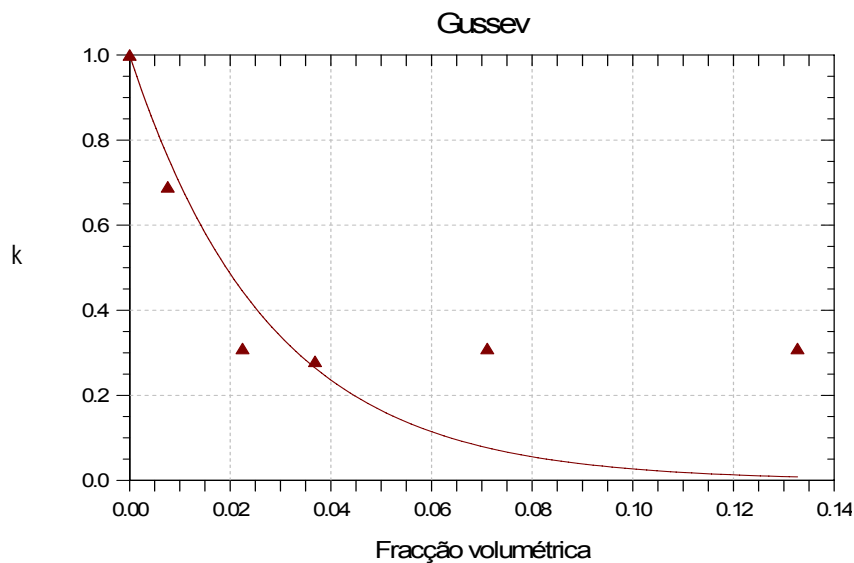


Figura 7.3-8 - Comparação da permeabilidade relativa do vapor de água modelada pelo modelo de Gusev e Lusti e a permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG (valores normalizados)

Modelos de tortuosidade da permeabilidade ao CO₂

Filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG

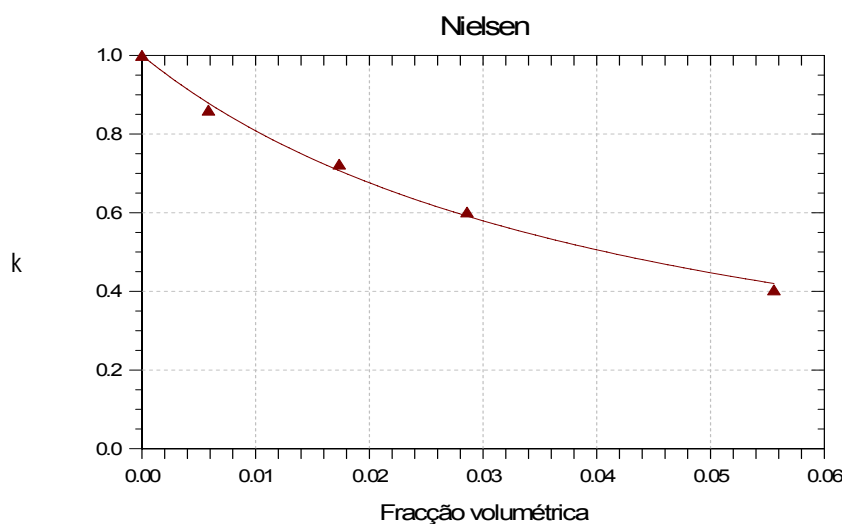


Figura 7.3-9 - Comparação da permeabilidade relativa do CO₂ modelada pelo modelo de Nielsen e a permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG (valores normalizados)

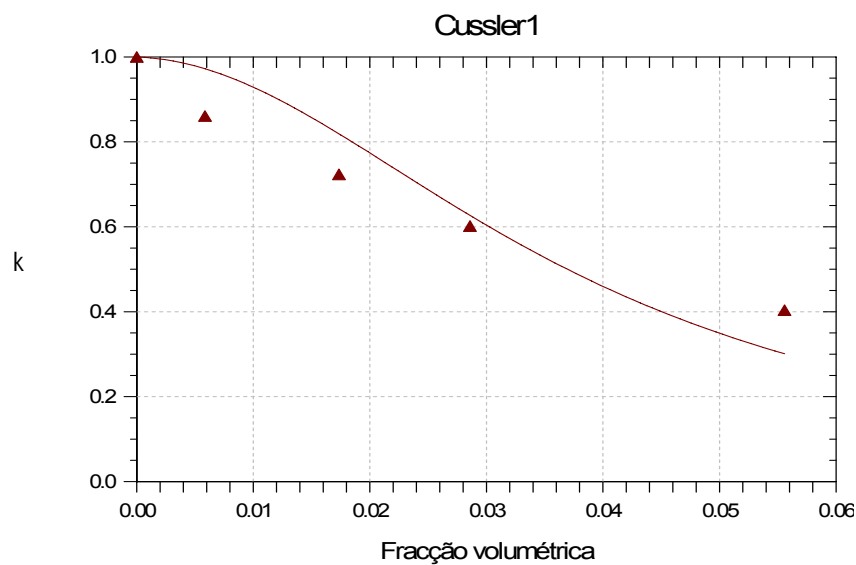


Figura 7.3-10 - Comparação da permeabilidade relativa do CO₂ modelada pelo modelo de Cussler1 e a permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG (valores normalizados)

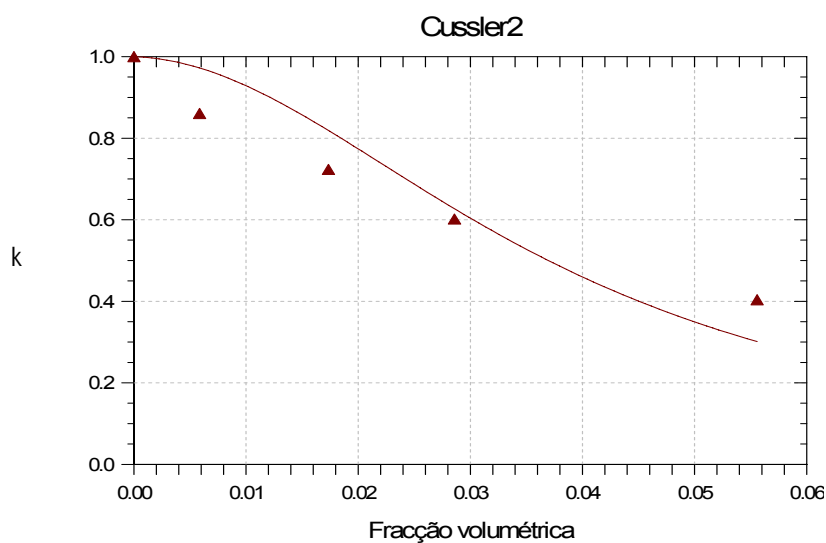


Figura 7.3-11 - Comparação da permeabilidade relativa do CO₂ modelada pelo modelo de Cussler2 e a permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG (valores normalizados)

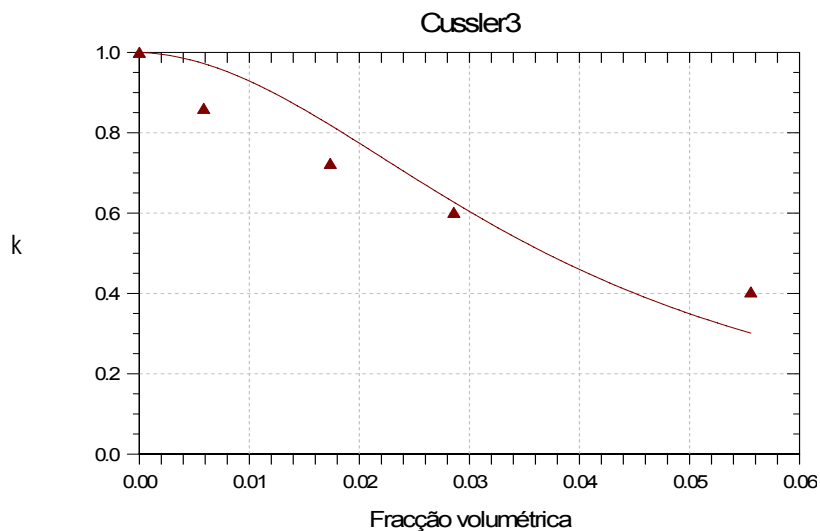


Figura 7.3-12 - Comparação da permeabilidade relativa do CO₂ modelada pelo modelo de Cussler3 e a permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/INORG (valores normalizados)

Filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG

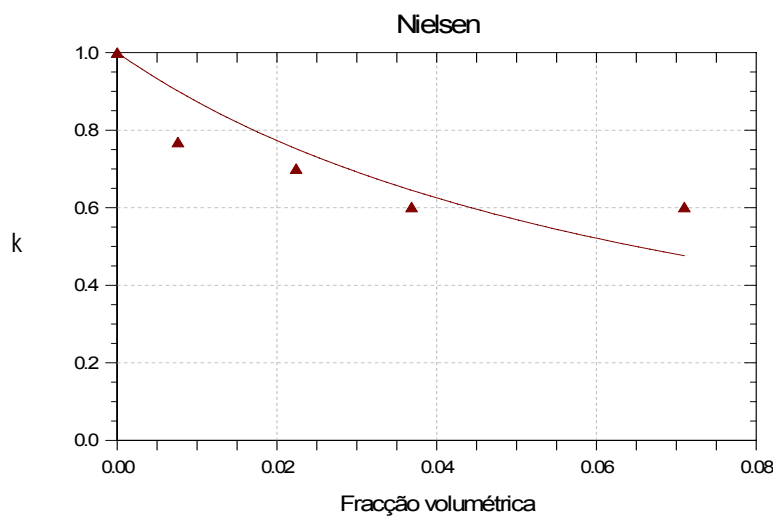


Figura 7.3-13 - Comparação da permeabilidade relativa do CO₂ modelada pelo modelo de Nielsen e a permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG (valores normalizados)

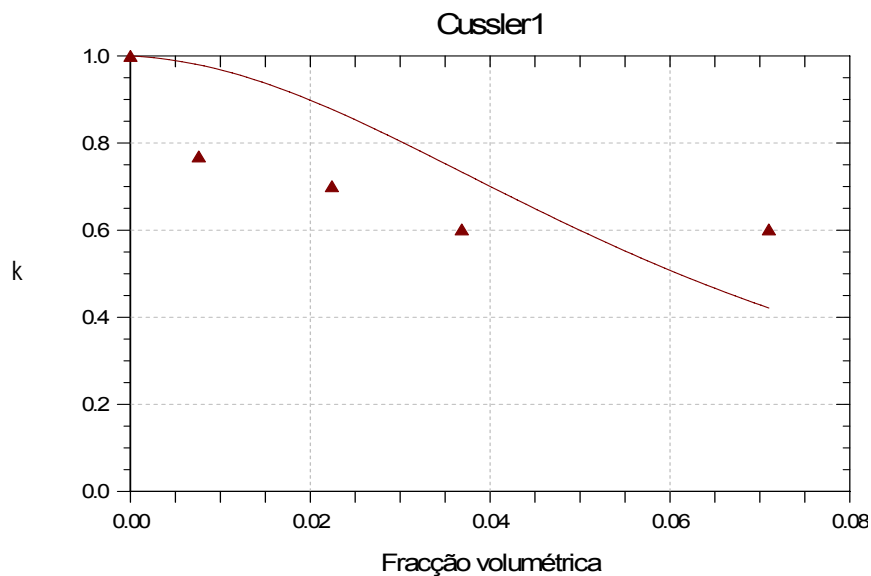


Figura 7.3-14 - Comparação da permeabilidade relativa do CO₂ modelada pelo modelo de Cussler1 e a permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG (valores normalizados)

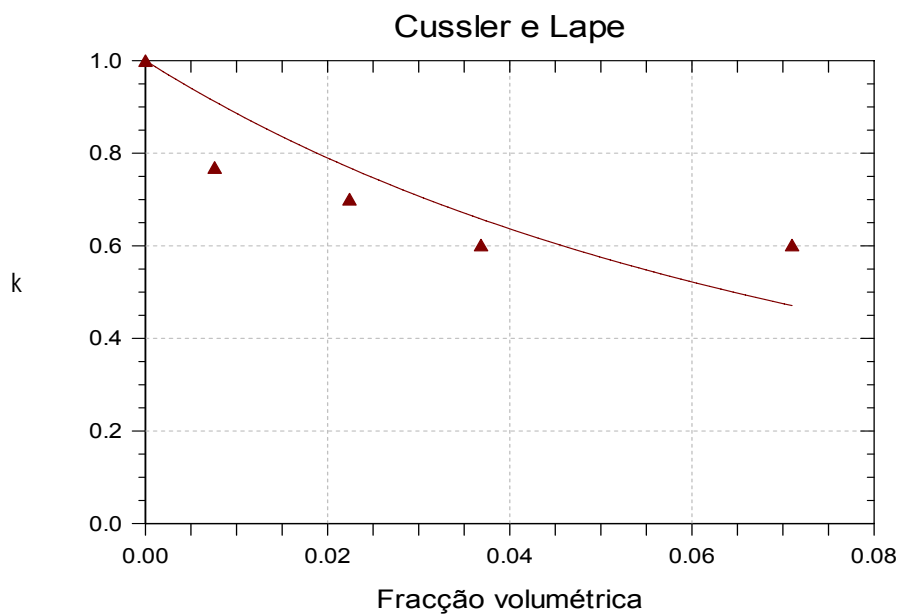


Figura 7.3-15 - Comparação da permeabilidade relativa do CO₂ modelada pelo modelo de Cussler3 e a permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG (valores normalizados)

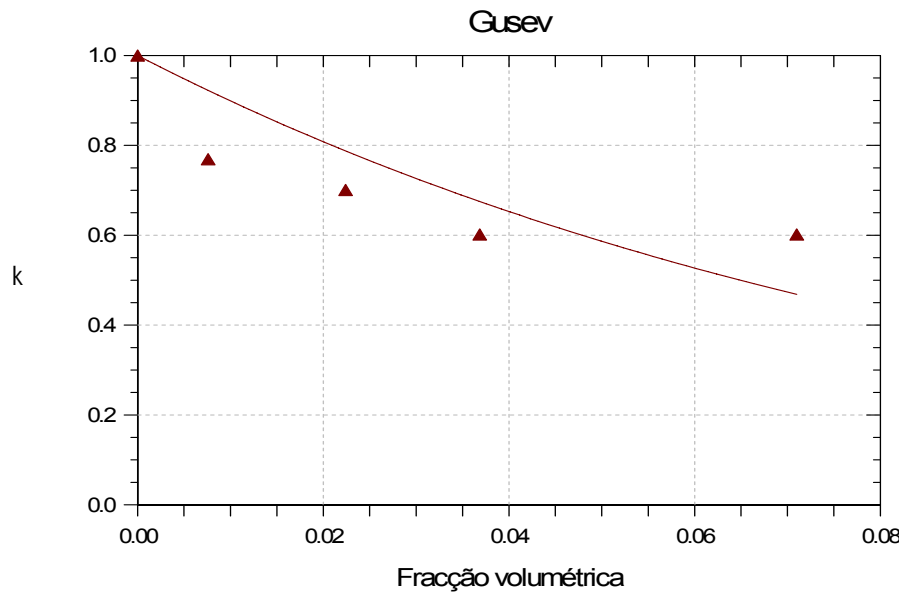


Figura 7.3-16 - Comparação da permeabilidade relativa do CO_2 modelada pelo modelo de Gusev e Lusti e a permeabilidade obtida experimentalmente para os filmes de pectina-carrageno-MMT/ORG (valores normalizados)